FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

ANNÉE 1926

THÈSE

N°_____

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

(DIPLOME D'ÉTAT)

PRÉSENTÉE PAR

FRANÇOIS MORET

Externe des Hôpitaux

Né à Hermance (Suisse), le 18 Septembre 1900

Travail du Service d'Electroradiologie de l'Hôpital Laënnec

Contribution à l'Etude physique et physiologique

DE

LA VISION EN RADIOSCOPIE

Les Ecrans au Tungstate de Cadmium à gros grain

Président : M. STROHL, *Professeur*

PARIS

AMÉDÉE LEGRAND, ÉDITEUR

93, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 93

—

1926

LE DOYEN. . . . . M. ROGER.

I. — PROFESSEURS

	MM.
Anatomie	NICOLAS.
Anatomie médico-chirurgicale	CUNÉO.
Physiologie	ROGER.
Physique médicale	STROHL.
Chimie organique et chimie générale	DESGREZ.
Bactériologie	N...
Parasitologie et histoire naturelle médicale	BRUMPT.
Pathologie et thérapeutique générales	Marcel LABBÉ.
Pathologie médicale	SICARD.
Pathologie chirurgicale	LECENE.
Anatomie pathologique	ROUSSY.
Histologie	PRENANT.
Pharmacologie et matière médicale	N...
Thérapeutique	CARNOT.
Hygiène	Léon BERNARD.
Médecine légale	BALTHAZARD.
Histoire de la médecine et de la chirurgie	MÉNÉTRIER.
Pathologie expérimentale et comparée	N...
Clinique médicale	GILBERT. BEZANÇON. ACHARD. WIDAL.
Hygiène et clinique de la première enfance	MARFAN.
Clinique des maladies des enfants	NOBÉCOURT.
Clinique des maladies mentales et des maladies de l'encéphale	H. CLAUDE.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	JEANSELME.
Clinique des maladies du système nerveux	GUILLAIN.
Clinique des maladies infectieuses	TEISSIER.
Clinique chirurgicale	DELBET. HARTMANN. LEJARS. GOSSET.
Clinique ophtalmologique	TERRIEN.
Clinique urologique	LEGUEU.
Clinique d'accouchements	COUVELAIRE. BRINDEAU. JEANNIN.
Clinique gynécologique	J.-L. FAURE.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	OMBRÉDANNE.
Clinique thérapeutique médicale	VAQUEZ.
Clinique oto-rhino-laryngologique	SEBILEAU.
Clinique thérapeutique chirurgicale	DUVAL.
Clinique propédeutique	SERGENT.
Professeur sans chaire	ROUVIÈRE.

II. — AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM	
ABRAMI	Pathologie médicale
ALGLAVE	Pathologie chirurgicale
AUBERTIN	Pathologie médicale
BASSET	Pathologie chirurgicale.
BAUDOUIN	Pathologie médicale.
BINET	Physiologie.
BLANCHETIÈRE	Chimie biologique.
BRANCA	Histologie.
BRULÉ	Pathologie médicale.
BUSQUET	Pharmacologie et matière médicale.
CADENAT	Pathologie chirurgicale
CHAMPY	Histologie.
CHIRAY	Pathologie médicale.
CLERC	Pathologie médicale.
DEBRÉ	Hygiène.
I. de JONG	Anatomie pathologique.
DUVOIR	Médecine légale
ÉCALLE	Obstétrique.
FIESSINGER	Pathologie médicale
FOIX	Pathologie médicale.
GARNIER	Pathologie expérimentale.
HARVIER	Pathologie médicale.
HEITZ-BOYER	Urologie.

MM.	
HOVELACQUE	Anatomie.
JOYEUX	Parasitologie.
LABBÉ (Henri)	Chimie biologique.
LARDENNOIS	Pathologie chirurgicale.
LE LORIER	Obstétrique.
LEMAITRE	Oto-rhino-laryngologie.
LEMIERRE	Pathologie médicale.
LÉVY-SOLAL	Obstétrique.
LHERMITTE	Pathologie mentale.
LIAN	Pathologie médicale.
MATHIEU	Pathologie chirurgicale.
METZGER	Obstétrique.
MOCQUOT	Pathologie chirurgicale.
MONDOR	Pathologie chirurgicale.
MOURE	Pathologie chirurgicale.
MULON	Histologie.
PHILIBERT	Bactériologie.
RIBIERRE	Pathologie médicale.
RICHET Fils	Physiologie.
TANON	Pathologie médicale.
VAUDESCAL	Obstétrique.
VERNE	Histologie.
VILLARET	Pathologie médicale.

III. — AGRÉGÉS RAPPELÉS A L'EXERCICE

pour le service des examens

MM.	
GOUGEROT	Pathologie médicale.
GUÉNIOT	Obstétrique.

MM.	
RETTERER	Histologie.

VI. — AGREGES CHARGES DE COURS DE CLINIQUE

à titre permanent

MM.		MM.	
AUVRAY.	Clinique chirurgicale.	LÉRI.	Clinique médicale
CHEVASSU. . . .	Clinique chirurgicale.	LŒPER.	Clinique médicale
LAIGNEL-LAVASTINE. .	Clinique médicale.	PROUST	Clinique chirurgic
LEREBOULLET. .	Clinique médicale infantile.	RATHERY	Clinique médicale
		SCHWARTZ . . .	Clinique chirurgic

V. — CHARGES DE COURS

MM. MAUCLAIRE, agrégé. . . .	Chargé du cours de chirurgie orthopédi chez l'adulte pour les accidentés du trav les mutilés de guerre et les infirmes ad tes.
FREY.	Stomatologie.
CHAILLEY-BERT	Éducation physique.
LEDOUX-LEBARD	Radiologie clinique.

Par délibération en date du 9 Décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions én dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propr eurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

A MON PÈRE

Monsieur Alexandre MORET

Professeur d'egyptologie au Collège de France
et a l'Ecole des Hautes Etudes

Directeur honoraire du Musée Guimet

A MES PARENTS ET BEAUX-PARENTS

En témoignage de filiale affection.

A MA FEMME

A MON FILS

A MON FRÈRE

MEIS ET AMICIS

A LA MÉMOIRE DE MON BEAU-PÈRE

Le Docteur Georges HUSSON

Médecin-chef de la Chambre des Députés

Mort pour la France.

A MON CHER MAITRE

ET A L'AMI DE MA FAMILLE

Le Docteur Georges MAINGOT

Electroradiologiste de l'Hôpital Laënnec

Qui m'initie chaque jour à la radiologie et m'a inspiré cette thèse.

En témoignage d'admiration, d'affection et de reconnaissance.

A Monsieur G. MARCOTTE

Administrateur et Directeur technique
de la Société « Les Ecrans radiologiques »
Chef de fabrication
aux Etablissements Poulenc frères

L'éminent chimiste spécialiste des écrans radiologiques à la haute compétence duquel je dois le meilleur de ce travail.

En témoignage de vive reconnaissance.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

Monsieur le Professeur STROHL

Qui a bien voulu me faire l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse.

A Monsieur le Professeur LECÈNE

et au Docteur ROLLAND
Chef de laboratoire à l'Hôpital Laënnec

En témoignage de reconnaissance.

A MES MAITRES DANS LES HOPITAUX

Stages

Professeur DELBET (1918-1919).
Professeur LEREBOULLET (1919-1920).
Docteur ROBINEAU (1920).
Professeur RATHERY (1921).

Externat

Docteur MAINGOT (1920).
Docteur RIST (1921-1922).
Docteur ARROU (1923).
Professeur METZGER (1923-1924).
Professeur ACHARD (1924-1925).
Docteur MAINGOT (1925-1926).

PREMIÈRE PARTIE

De la nécessité d'un bon Ecran radioscopique

Radiographie et Radioscopie.

La radiodiagnostic, c'est-à-dire le diagnostic des états pathologiques à l'aide des rayons X, se base sur deux procédés, la radiographie et la radioscopie.

La radiographie est l'impression de plaques sensibles à l'aide de rayons X. On obtient ainsi des phototypes analogues aux clichés photographiques.

Les images radiographiques sont durables comme les images photographiques.

Elles sont riches en détails et constituent des documents impersonnels très souvent indispensables pour le radiodiagnostic. Mais elles ont tout une série d'inconvénients, sans parler des manipulations compliquées qu'il faut faire au laboratoire, sans parler du prix de revient élevé,

les radiographies ne sont que des perspectives mortes, la fixation de l'aspect momentané d'un organe.

La radioscopie, au contraire, nous montre les organes en mouvement. Elle fait vivre sous nos yeux le poumon qui respire ou l'estomac qui se contracte. En un mot, elle nous donne une contemplation de la vie.

Cependant la radioscopie est loin d'avoir atteint son maximum de perfection.

Difficultés de la radioscopie avec les écrans actuels.

1° La radioscopie est pénible, car les images radioscopiques sont peu lumineuses, donc difficiles à lire ;

2° Elle est dangereuse, car à l'heure actuelle avec les intensités de rayons X couramment employées les moyens de protection sont insuffisants.

Deux procédés permettraient d'améliorer la luminosité des images :

1° Augmenter le rendement du récepteur-transformateur de rayons en énergie lumineuse. C'est la voie d'avenir;

2° En augmenter la puissance de l'émisison de rayons X. Mais ce serait rendre la radioscopie plus dangereuse encore.

Dangers de la radioscopie avec les écrans actuels.

Déjà avec les intensités actuellement employées les rayons secondaires baignent l'atmosphère du laboratoire et, bien entendu, les radiologistes vivent dans cet atmosphère.

Arrêtons-nous un instant sur ce problème de la protection.

Pour se bien protéger il faut se mettre à l'abri :

1° Des rayons émis par l'ampoule génératrice, et que nous désignerons, pour être clairs, sous le nom de rayons primaires;

2° D'autres rayons que nous allons définir et qui sont appelés « rayons secondaires ». Les rayons secondaires prennent naissance partout où des rayons X rencontrent de la matière, que ce soit le malade, l'écran ou les pièces de l'appareil.

Il ne s'agit pas de rayons primaires réfléchis, mais d'une nouvelle émission dont le centre est chaque atome frappé par les rayons X.

Le meilleur moyen de protection contre les rayons X est un écran a grand rendement.

Il est relativement facile de se protéger contre les rayons primaires. Il est beaucoup plus difficile de se protéger contre les rayons secondaires.

La protection la plus simple et la plus efficace contre les rayons primaires est l'incarcération de l'ampoule dans une ampoule opaque aux rayons X et ne laissant sortir que le faisceau nécessaire à l'examen du malade.

De plus, il est indispensable d'enfermer le malade lui-même entre des rideaux opaques aux rayons X. Ceux-ci interceptent les rayons aussi bien primaires que secondaires, et les rayons secondaires émis par le malade ne sont pas négligeables.

Maingot emploie le dispositif protecteur suivant : la

glace au plomb placée devant l'écran; un tablier de caoutchouc ou plomb suspendu à l'écran et descendant au-dessous de lui devant le malade; enfin des rideaux latéraux de ce même caoutchouc.

Une autre méthode moins élégante, peut-être plus connue, est le port, par le radiologiste, de vêtements imperméables aux rayons X.

Ces vêtements sont lourds et désagréables. Il est préférable de recourir à une solution plus générale puisqu'elle met tout le monde à l'abri dans le laboratoire, et plus agréable, puisqu'elle supprime pour le radiologiste une fatigue inutile.

En plus de toutes ces protections, il convient de ne mettre en œuvre que le minimum de rayons X.

Voilà vraiment la protection générale logique et sûre. Cette économie de rayons s'obtient :

1° *En opérant avec célérité;*

2° *En utilisant le moins possible* de rayons au cours de l'examen.

Pour atteindre ce but, il faut de *bons écrans* ayant un *rendement lumineux* aussi *grand* que possible.

Comment arriver à poser un diagnostic précis si l'image n'est pas nette et claire sur l'écran? Et comment en conscience, abréger un examen si l'on n'a pas vu distinctement?

Pour faire vite, il faut la compétence qui supprime l'hésitation et la perte de temps, mais il faut aussi une image lumineuse et précise. Bien voir exige donc un *écran à forte luminosité.*

Des chiffres nous permettront de préciser l'importance

d'un excellent écran au point de vue de la protection du radiologiste contre les rayons X.

Faisons l'hypothèse suivante : Imaginons deux laboratoires de radiologie identiques, dirigés par deux radiologistes de même formation et de même valeur technique.

Dans le premier laboratoire l'appareillage comporte un écran dont le rendement en fluorescence est très élevé.

Dans le second laboratoire l'écran est médiocre. Pour obtenir le même effet lumineux sur les deux écrans, admettons qu'il faille mettre en œuvre une intensité de rayons X variant du simple au double. Dans le laboratoire du bon écran, en fin de séance de radioscopie l'opérateur a pu employer deux fois moins de rayons que son collègue du laboratoire à mauvais écran, et cela en supposant qu'ils aient travaillé tous deux, dans des conditions identiques, de visibilité et de difficulté de lecture.

En réalité, le premier a bénéficié d'une protection contre les rayons encore plus grande : dans certaines circonstances, voyant beaucoup mieux grâce à une légère augmentation de la quantité des rayons employés, il a fait des examens beaucoup plus rapides que son confrère.

Autres avantages : dans le premier laboratoire qui possède un bon écran les malades sont irradiés au minimum. Cela n'est pas indifférent en cas d'examens longs et répétés. Enfin, ce laboratoire réalise de grosses économies, car les appareils, les ampoules en particulier, ont travaillé moins longtemps et à des intensités moins élevées.

L'ÉCRAN ET L'ENSEIGNEMENT.

L'examen radioscopique est une merveilleuse méthode de radiodiagnostic. Mais, l'enseignement de la radioscopie est très difficile. Faute de luminosité suffisante, seuls les voisins immédiats de l'écran peuvent suivre avec fruit l'examen. Les spectateurs placés un peu loin ne voient rien de net.

Dans certains laboratoires arrive un groupe de nombreux élèves amenés par leur maître soucieux de les initier au radiodiagnostic.

Le chef de service, les assistants, l'interne, s'assoient devant l'écran.

Une rangée d'élèves double les trois ou quatre privilégiés bien placés pour voir. Quant aux autres, ils ne distinguent rien de précis et se désintéressent d'un enseignement pratiquement impossible à suivre.

Il y a quelques années, quelqu'un eut l'idée de munir de jumelles de théâtre les spectateurs trop éloignés pour bien voir l'écran.

Le procédé avait de plus la prétention, justifiée d'ailleurs, de diminuer les risques d'irradiation en éloignant les observateurs de l'écran. Ni la théorie, ni la pratique n'ont consacré ce procédé. Il n'eut même pas son heure de célébrité.

Théoriquement, l'absorption de la lumière par les verres augmente encore la pauvreté des images radioscopiques. D'autre part, l'agrandissement du diamètre apparent affaiblit encore la luminosité des images. D'ailleurs, un seul essai est suffisant pour convaincre de l'inefficacité du procédé.

Jusqu'ici rien n'a pu suppléer à la vision directe de l'image sur l'écran radioscopique. Dans les conditions actuelles, le radiologiste voit mal et n'arrive que difficilement à montrer aux autres.

Le grand rêve.

Tôt ou tard, nous sortirons de l'impasse et nous abandonnerons les écrans radioscopiques à fluorescence excitée par les rayons X. Le récepteur qui transformera l'énergie X en énergie lumineuse sera aux écrans radioscopiques ce qu'est, dans le domaine des ondes hertziennes, le superhétérodyne au cohéreur à limaille de fer de Branly. Ce sera plus compliqué sans doute, mais qu'importe une complication même assez grande quand il s'agit pour le radiologiste de l'instrument de travail de toute une vie ; bien plus, quand il s'agit grâce à la précision du diagnostic de sauver une infinité de vies humaines !

Un contact tournant coûte aujourd'hui 30 à 40 mille francs, un tube de Coolidge deux à trois mille francs.

Un écran 30 × 40 ne coûte que un millier de francs. Contact tournant, tube de Coolidge ne servent qu'à exciter la fluorescence de l'écran. L'image sur l'écran, c'est le but. Or, le prix d'un écran est à peine le 40e du prix du reste de l'appareil.

Si le rendement était meilleur, le prix du matériel baisserait, car celui-ci n'aurait pas besoin d'être aussi puissant. Or, personne n'hésite à améliorer le matériel Donc personne n'hésitera à payer plus cher l'écran pour qu'il soit meilleur.

Il faut que les chercheurs se pénètrent de cette idée que le récepteur radioscopique n'est pas certainement simple et bon marché. Ce serait ladrerie et sottise de marchander la dépense quand il s'agit de l'écran.

Or, ce qui s'est passé en T. S. F. fait désirer une révolution analogue dans la pratique des rayons X. Ce ne sont plus les ondes captées par l'antenne ou le cadre qui servent à exciter directement les écouteurs. Les ondes servent à commander des relais.

On peut introduire ainsi à volonté une énergie surajoutée qui amplifie les faibles réceptions pour faire entendre en haut-parleur.

Dans le récepteur idéal de rayons X, les rayons qui ont traversé le corps du sujet ne serviront plus que de déclic pour faire jouer une énergie extrinsèque produisant de la lumière modelée comme la luminosité de l'écran, et abondante à souhait.

Comment cet amplificateur de puissance pourrait-il se réaliser ? Si nous le savions, nous le construirions immédiatement.

A titre de simple comparaison, car le dispositif n'est pas pratiquement réalisable, nous allons décrire un appareil visant ce but poursuivi.

Supposons que chaque cristal d'un écran radioscopique, semblable à ceux aujourd'hui employés, soit remplacé par une chambre d'ionisation en miniature.

La surface cristalline de l'écran est formée par un nombre extrêmement grand (d'ordre astronomique), de petites chambres d'ionisation juxtaposées.

Pour voir ces petites chambres il faudrait les regarder au microscope.

Sur un tel écran les rayons X ne détermineraient aucune action lumineuse, mais modifieraient l'état moléculaire des molécules gazeuses des petites chambres d'ionisation.

Et si ces petites chambres étaient munies d'électrodes comme dans la chambre d'ionisation de l'ionomètre de Solomon, il serait possible d'obtenir des phénomènes électriques extrêmement intéressants pour la radioscopie.

Entrons dans la description des dispositifs qu'il faudrait réaliser pour partir de la chambre d'ionisation et arriver à l'image lumineuse.

Ces dispositifs ne seraient d'ailleurs pas très compliqués.

Les deux électrodes des petites chambres d'ionisation sont en série avec une source d'énergie électrique et une petite lampe à incandescence.

L'ionisation des gaz sous l'influence des rayons X ferme plus ou moins le circuit entre les électrodes et allume plus ou moins vivement la lampe à incandescence.

C'est évident, la chose ne marcherait pas : les variations de résistance dans la chambre d'ionisation ne seraient pas de l'ordre de celles qui peuvent prêter au circuit les variations de résistance nécessaires à mettre en œuvre. Toutefois, la difficulté n'est pas insurmontable. Le courant traversant la chambre d'ionisation pourrait commander un relai qui laisserait passer un autre courant

électrique dont l'intensité serait proportionnelle à la valeur de la dislocation moléculaire dans la petite chambre d'ionisation.

Ainsi, les rayons X ioniseraient les gaz, détermineraient le passage d'un faible courant commandant un courant beaucoup plus fort.

Mais l'intensité de ce dernier serait rigoureusement proportionnelle à l'intensité de l'ionisation, c'est-à-dire au flux d'énergie X tombant sur la petite chambre.

Le courant régi par le relai pourrait alimenter une lampe électrique microscopique comme la chambre d'ionisation.

Si l'on suppose ainsi que tous les cristaux de l'écran correspondent par l'intermédiaire du relai à une petite lampe, chacune des petites lampes juxtaposées comme le sont les cristaux qu'elles représentent s'illumine plus ou moins vivement et l'ensemble des points d'illumination forme une image lumineuse très vive, qui est l'amplification d'une image radioscopique ordinaire.

Les petites chambres d'ionisation ne sont pas le seul procédé imaginable.

Des cellules de sélénium pourraient les remplacer.

D'autre part, les petites lampes électriques de la grosseur du cristal d'un écran radioscopique pourraient être beaucoup plus volumineuses.

Il suffirait, pour que l'effet produit ait le fondu désirable, de regarder l'immense écran formé par la juxtaposition des lampes, d'une distance suffisante. Le diamètre apparent de chacune des lampes serait le même dans ces conditions que celui d'un cristal d'écran.

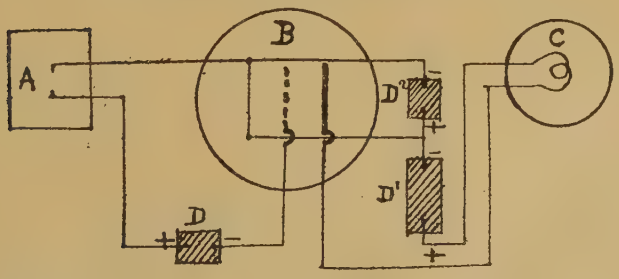
On arrive ainsi à concevoir un écran de dimensions convenables pour l'enseignement, et placé aussi loin qu'on le désire du poste de radioscopie.

Le problème de l'enseignement radioscopique serait résolu, et de l'enseignement avec tout le confort et la sécurité imaginables, car le poste d'examen et le théâtre seraient extrêmement distants l'un de l'autre.

Puisque nous voici dans le domaine de l'imagination pure, glissons un peu sur la pente et essayons de concevoir comment serait le relai employé. La lampe de T. S. F. à 3 électrodes semble toute indiquée.

Le courant d'ionisation serait le courant de charge sur la grille, et on pourrait intercaler la lampe de l'écran dans le circuit plaque.

SCHÉMA DE L'UN DES ÉLÉMENTS
DU RÉCEPTEUR-TRANSFORMATEUR IDÉAL



A. Chambre d'ionisation microscopique ;

B. Lampe-relai à 3 électrodes ;

C. Petite ampoule correspondant à la petite chambre d'ionisation ;

D Batterie de piles maintenant une différence de potentiel entre les électrodes de la chambre d'ionisation ;

D^1 Batterie de piles du circuit plaque de la lampe B ;

D^2 Batterie de piles de chauffage de la lampe B.

NOTA. — Les dimensions relatives des différentes pièces ne sont pas respectées.

Remarquons que depuis d'assez nombreuses années déjà la question de la transmission à distance des images a été expérimentée. A l'heure actuelle on transmet par télégraphie ordinaire et même télégraphie sans fil des dépêches autographes, des dessins, des photographies, grâce aux dispositifs de M. Belin. Un service régulier fonctionne même dans les principaux bureaux de poste. Il suffirait pour que le procédé fut applicable à la transmission à distance des images radioscopiques, qu'un relai fut mis au point.

Tout cela n'est qu'un rêve.

Bien loin de nous la pensée que notre schéma soit réalisable. Les chambres d'ionisation microscopiques sont impossibles à construire. Les cellules de sélénium seraient un travail à faire exécuter par un peuple de Liliputiens. Encore auraient-elles tous les défauts du sélénium et son inertie rédhibitoire. On ne voit pas l'énorme câble que formerait le grand nombre de fils unissant les cellules de sélénium ou les chambres d'ionisation aux relais, et les relais aux lampes. Le rêve dans lequel nous nous sommes complus n'est qu'une fantaisie. Mais, nous avons voulu faire comprendre que l'avenir réalisera certainement le récepteur désirable, récepteur dans lequel l'énergie radiante X ne servira qu'à régler le passage de l'énergie extérieure produisant une lumière riche qui remplacerait la pauvre luminescence des écrans d'aujourd'hui.

Les réalités actuelles :

A l'heure actuelle le seul procédé pour transformer des

rayons X en énergie lumineuse en vue de l'examen radioscopique, consiste dans l'emploi d'écrans fluorescents.

Hâtons-nous de dire que tout espoir de progrès dans ce sens est encore permis.

Pour obtenir le maximum de rendement en fluorescence, il faudrait théoriquement satisfaire aux deux conditions suivantes :

1° Avoir un écran qui absorbe en totalité la quantité de Rayons X tombant sur lui;

2° Avoir un écran qui transforme intégralement l'énergie des radiations X en radiations lumineuses.

Or, nous sommes bien loin actuellement de chacune de ces deux conditions !

Quantité d'énergie X absorbée par les écrans.

C'est un fait universellement connu que l'écran radioscopique n'absorbe pas la totalité des rayons qui tombent sur lui pour l'exciter. S'il en était autrement d'ailleurs on n'aurait pas à prendre la précaution de placer devant la substance fluorescente une glace aussi transparente que possible à la lumière, mais aussi opaque que possible aux rayons. Les lourdes glaces qui doublent les écrans radioscopiques n'ont pas pour unique but de protéger les écrans contre les offenses extérieures.

Leur véritable raison d'être est la protection des opérateurs et des assistants contre les rayons X qui continent leur chemin dans l'espace après avoir traversé les cristaux fluorescents de l'écran. Si nous supprimons cette glace protectrice, nous pouvons mettre une quin-

zaine d'écrans les uns sur les autres. L'image radioscopique est encore très facile à voir sur le quinzième.

Donc les écrans ne retiennent et ne transforment qu'une très faible proportion de l'énergie X qui les excite.

Transformation de l'énergie X en énergie lumineuse.

Des mesures ont été faites par Rutherford et Mac Clung (19) pour déterminer le rendement énergétique de la transformation des rayons X en lumière. Ces auteurs ont mesuré au bolomètre l'énergie des rayons X absorbés par des écrans fluorescents au platinocyanure de baryum et au tungstate de calcium.

Ils ont, d'autre part comparé les spectres de fluorescence de ces écrans à celui de la lampe Hefner. Ils ont ainsi calculé que le rendement de transformation de l'énergie X en énergie lumineuse était d'environ 3,7 p. 100.

Ledoux-Lebard et Dauvillier (12) font remarquer que le résultat obtenu est du même ordre que celui donné pour la fluorescence à la lumière par Wiedemann et qui est de 4 p. 100.

Ils supposent que les rayons employés par Mac Clung et Rutherford étaient peu pénétrants. En effet dans le cas de rayons X jouissant d'un pouvoir de pénétration élevé la luminescence n'est plus seulement présentée par les couches moléculaires superficielles de la substance, mais l'est aussi par les couches profondes dont le rayonnement se trouve absorbé.

Il en résulte, qu'à l'énergie incidente égale, les rayons X doivent paraître beaucoup moins actifs que la lumière.

Ainsi donc, à l'heure actuelle, il faut une profusion de rayons X pour obtenir un faible luminosité.

La seule solution pratique et non dangereuse pour mieux *voir clair* est de faire des écrans absorbant le maximum de rayons X et possédant un rendement fluorescent élevé. Tel est le problème que nous allons exposer, après une courte étude sur les lois qui régissent la vision de l'œil humain dans les conditions de luminosité de l'examen radioscopique.

DEUXIÈME PARTIE

Conditions de visibilité aux intensités lumineuses de l'examen radioscopique

Adaptation de l'œil.

C'est un fait universellement connu que les conditions de vision diffèrent suivant l'éclairage du milieu :

1° Dans un endroit fortement éclairé, au grand jour, dans un appartement clair, dans un magasin ou un théâtre brillamment illuminés, l'œil humain voit immédiatement et distingue nettement les objets, aussi bien au moment même où il pénètre dans l'endroit éclairé que s'il y séjourne depuis longtemps. Il en est autrement dans un laboratoire de radioscopie. Durant quelques minutes, un observateur qui vient du grand jour ne voit rien sur l'écran. Cela tient à la faible luminosité de la fluorescence des sels de l'écran. Progressivement la vision s'améliore, « *l'œil s'adapte* », c'est-à-dire se met en

état de percevoir des excitations lumineuses plus faibles. Ce phénomène d'adaptation se passe sur la rétine, c'est l'adaptation rétinienne bien connue en physiologie et en physique médicale.

D'après les chiffres d'Aubert (1) on peut conclure que la sensibilité rétinienne croît très rapidement pendant la première minute. Puis, la progression se ralentit. Au bout de 10 minutes, la sensibilité rétinienne est 25 fois plus grande qu'au moment de l'obscuration.

Mais il est d'expérience courante que la vitesse d'adaptation est très variable suivant les sujets. Les uns s'adaptent très rapidement, les autres ont besoin d'un temps beaucoup plus long. De plus, chez un même individu, la vitesse d'adaptation peut varier suivant l'état de repos ou de fatigue. Tel radiologiste dont l'œil s'adapte en 3 ou 4 minutes après une nuit de bon sommeil, est incapable de faire un examen radioscopique avant un quart d'heure ou vingt minutes passés dans l'obscurité s'il s'est couché tard ou s'est fatigué la veille.

De l'acuité visuelle pendant l'examen radioscopique.

Définissons d'abord l'acuité visuelle. Nous dirons avec les physiciens que c'est l'angle de distinctibilité minimum de deux points. *Nous allons montrer que cette acuité visuelle n'est pas la même en pleine lumière et dans les conditions de visibilité de la radioscopie.*

Dans ce dernier cas, elle diminue tellement que l'œil humain ne peut percevoir les fins détails sur l'écran.

Maingot en donne, à son laboratoire, deux preuves habituelles.

Il démontre :

Que les très fins détails ne sont pas vus par l'œil même s'ils existent sur l'écran radioscopique.

A cet effet, il prend un écran intensificateur et s'en servant comme d'un écran radioscopique ordinaire, il examine un malade. L'image vue sur l'écran a les caractères habituels d'une image radicoscopique : elle est pauvre en détails fouillés. Est-ce la faute de l'écran, est-ce la faute de l'œil si les détails n'apparaissent pas ? Pour trancher la question, Maingot radiographie alors le malade en se servant de l'écran intensificateur.

Au développement, l'image sur le film se montre riche en fins détails. Pourquoi l'œil ne pourrait-il voir ces détails sur l'écran, puisque maintenant il les voit sur le film ? Ce n'est pas une question d'écran, puisque la radiographie a été impressionnée à l'aide de ce même écran.

C'est une question de vision puisque l'œil voit sur le film les détails et ne les voit pas sur l'écran.

Un facteur est intervenu : c'est l'intensité lumineuse de l'image, faible sur l'écran, forte sur le film examiné au grand jour ou au négatoscope.

C'est pourquoi dans une seconde expérience :

Maingot *montre, d'autre part, que la non-vision des détails est bien une question de faible éclairage due à la pauvreté lumineuse de l'écran.*

Il prend une radiographie de main très bien faite, très riche en fins détails. Vue sur un négatoscope, elle frappe par la finesse et l'abondance des détails de la structure osseuse. On enlève maintenant le film du négatoscope

pour l'appliquer sur un écran, excité par les rayons bien entendu, et jouant le rôle de négatoscope.

Sur ce nouveau négatoscope, tous les détails disparaissent et l'image devient aussi pauvre que l'image radioscopique directe vue sur l'écran.

C'est donc par manque de lumière que les détails restent invisibles.

Mécanisme physiologique de la vision radioscopique.

Pourquoi ne voit-on pas les détails quand la luminosité est faible, comme c'est le cas dans l'examen radioscopique ? Pour répondre à cette question, étudions le fonctionnement de la rétine après avoir dit quelques mots de la constitution histologique de celle-ci.

Histologie de la rétine.

D'après Branca (3), la rétine est une membrane incolore et transparente sur le vivant. Cette membrane atteint son maximum d'épaisseur (350 μ) au niveau du pôle postérieur du globe oculaire. Sa surface interne est en rapport avec le corps vitré auquel elle adhère légèrement.

La rétine comprend un certain nombre de couches.

Si nous suivons le trajet des rayons lumineux, les premières couches sont constituées par des cellules de soutien ou des cellules nerveuses de connexion.

La couche la plus profonde, dite couche des cônes et des bâtonnets, est constituée par les cellules sensorielles qui, seules, sont sensibles à l'excitation lumineuse.

Ces cellules sensorielles sont toutes formées par un

corps cellulaire très grêle avec un noyau. Mais les unes sont surmontées d'un bâtonnet et les autres d'un prolongement en forme de cône.

1° Cellules visuelles a batonnets.

Le bâtonnet est un cylindre très long (60 μ) et très grêle (2 μ). Son extrémité interne est coupée en carré. Son extrémité profonde se continue avec le reste du corps cellulaire. On lui distingue trois segments ou articles : l'article externe, l'article moyen et l'article interne. L'article externe seul nous intéresse. Il est chargé de pourpre rétinien dont nous verrons le rôle dans la vision crépusculaire.

2° Cellules visuelles a cones.

Le cône qui surmonte la cellule visuelle est plus court (35 à 40 μ) et plus large (7 μ) que le bâtonnet. Il est toujours dépourvu de pourpre rétinien.

Physiologie de la rétine.

Quelles sont les fonctions respectives des cellules visuelles à cônes et à bâtonnets ? D'après Morat (16) on a sur ce point tiré des indications des faits suivants :

Si l'on étudie la sensibilité à la lumière des différentes parties de la rétine, on constate que ces différentes parties ne sont pas toutes également excitables. Il est un point absolumnt inexcitable par les rayons lumineux : c'est l'endroit où pénètre le nerf optique. On le désigne sous le nom de papille ou de *punctum cœcum*.

Au contraire, la sensibilité rétinienne est maxima au niveau du pôle postérieur de l'œil. La rétine y subit une petite dépression connue sous le nom de *fovea centralis*. Cette fosse est le centre de la tache jaune ou *macula lutea*. C'est là que la vision des détails est la plus parfaite. Mais la *fovea* et la *macula* sont bien petites. La *macula* ne dépasse pas en surface 1 millimètre carré. C'est pourquoi, pour bien voir les détails, il faut déplacer le globe oculaire pour centrer sur la *fovea* l'image de l'objet examiné.

Ce que nous venons de dire est vrai pour la vision en pleine lumière. Au contraire, dans une demi-obscurité, pour bien y voir, il faut former l'image sur la partie périphérique de la macula. Arago avait déjà remarqué que pour bien distinguer une étoile peu lumineuse il ne faut pas la fixer mais fixer, au contraire, un point voisin de l'étoile. Comment expliquer qu'en pleine lumière le maximum de vision soit sur la *fovea*, alors que dans la demi-obscurité, quand l'œil est adapté, la portion rétinienne la plus sensible soit à la périphérie de la tach jaune ? L'étude de la répartition des cônes et des bâtonnets nous donne la solution du problème.

Au niveau de la *fovea*, la couche sensible de la rétine est composée presque exclusivement de cellules à cônes. Au contraire, à mesure que l'on s'éloigne de la *fovea*, les cônes sont remplacés en proportion croissante par des bâtonnets. Il semble logique, dès le prime abord, de rapprocher la différence de sensibilité des diverses zônes rétiniennes de cette différence de structure. Cette opi-

nion est confirmée par l'étude des modifications de rétine au cours de l'adaptation.

On constate que par obscuration le pourpre rétinien se colore alors qu'il se décolore à la grande lumière. Or les bâtonnets seuls contiennent du pourpre rétinien. Quant aux cônes qui en sont dépourvus, ils ne se modifient pas par l'obscuration. *C'est donc aux bâtonnets seuls qu'est due la remarquable fonction d'adaptation de la rétine. Là où les bâtonnets et le pourpre manquent, comme dans la fovea, l'adaptation n'existe pas ou est pratiquement nulle.*

Des faits d'anatomie comparée et de pathologie viennent encore confirmer cette hypothèse.

Les oiseaux diurnes, dont la rétine ne contient pas de bâtonnets, sont comme aveuglés dès le crépuscule. L'œil humain, au contraire, conserve au même moment une vision très satisfaisante des objets grâce à l'adaptation. Par contre, les chauve-souris et les oiseaux de nuit n'ont que des bâtonnets et peu ou pas de cônes. Dès qu'il fait jour, ils sont éblouis et incapables de diriger leur vol.

Chez l'homme, le trouble de la vision, appelé *héméralopie*, met certains individus dans le cas des oiseaux diurnes.

Ce défaut d'adaptation est rapporté à une lésion de la rétine des bâtonnets.

De cet ensemble de faits tirés de l'histologie, de la physique expérimentale, de l'anatomie comparée et de la pathologie, sort cette conclusion bien établie : le centre de la rétine est le siège de la vision en pleine lumière, alors que la périphérie peut, par l'adaptation, devenir

plus sensible que le centre pour la vision crépusculaire.

Ce fait établi, reprenons maintenant un peu plus en détail le mécanisme de l'adaptation de l'œil.

Ce mécanisme comprend :

1° Une adaptation irienne.

Le diaphragme de l'iris se dilate dans la demi-obscurité pour laisser pénétrer dans l'œil un faisceau lumineux plus important;

2° Une adaptation rétinienne comprenant une modification du pourpre rétinien qui se recolore à l'obscurité, et une migration du pigment qui se concentre dans les cellules épithéliales du *tapetum nigrum* étalées contre la choroïde. En pleine lumière ce pigment était logé entre les bâtonnets et entre les cônes. Ce déplacement pigmentaire peut durer 10 à 15 minutes, ce qui correspond au temps moyen mis par l'œil pour s'adapter.

Le minimum visible sur les écrans.

Quel est l'ordre de grandeur des plus fins détails que l'œil adapté peut distinguer sur l'écran ? En d'autres termes, quelle est l'acuité visuelle de l'œil humain dans une demi-obscurité ? Des mesures ont été faites par les physiciens et les physiologistes. Les expérimentateurs sont d'accord pour attribuer à l'acuité visuelle la valeur moyenne de 1 minute quand la vision se fait en pleine lumière et que l'image se projette sur la *fovea*. Mais si la lumière est plus faible et si l'image ne se fait plus sur la *fovea* mais sur la rétine des bâtonnets, l'acuité diminue. Elle est d'autant plus faible que l'image se fait plus loin de la *fovea*. Le champ visuel, c'est-à-dire l'en-

semble des points perçus par l'œil sans que le globe oculaire se déplace, s'étend en dehors à 90° et plus. L'acuité à 10° du centre de la *fovea* n'est plus que les 7/100 de l'acuité normale. A 15° nous tombons à 4,5/100; à 20° à 2,8/100 (Morat) (16).

Le passage de la vision centrale à la vision périphérique se traduit donc par une diminution très rapide et très considérable du minimum perçu. Prenons un exemple : un objet vu par la *fovea* à une distance de 25 cm. sous l'angle de 1 minute est d'une taille d'environ 70 μ. Pour qu'il soit vu à la même distance par la partie rétinienne située à 10° (celle qui correspond déjà à la rétine des bâtonnets), il faudra à la même distance de 25 cm. que la taille de l'objet ne soit pas inférieure à 1 mm. On juge, par cet exemple grossier, dans quelle proportion formidable la perception des détails est diminuée quand on passe de la vision centrale à la vision périphérique, c'est-à-dire de la vision en pleine lumière à la vision crépusculaire, puisque seule la rétine périphérique, la rétine des bâtonnets est capable de s'adapter aux faibles intensités lumineuses.

Tels sont les faits expérimentaux. Plusieurs explications ont été données de ce que l'acuité visuelle varie avec l'intensité de l'éclairage. Charpentier (6) tend à rapporter ce phénomène à l'activité particulière de la rétine : la rétine emploie une certaine quantité de lumière pour obtenir la sensation lumineuse et en réclame une supplémentaire pour distinguer deux points voisins. Ces deux quantités répondent pour cet auteur à deux

travaux physiologiques différents de l'appareil nerveux photo-récepteur.

Leroy (13) rapporte plus simplement le fait en question à des conditions d'ordre physique tenant aux imperfections de l'œil. L'image rétinienne d'un point lumineux est toujours un petit cercle de diffusion, un petit disque dont les bords sont moins clairs que le centre. Or l'état relatif du centre et de la périphérie varie avec l'intensité de l'éclairage. Plus l'éclairage est intense, plus le centre du disque agit sur la rétine comme un point. Donc si l'éclairage est suffisant, la distinction de deux points lumineux peut avoir lieu alors que leurs disques de diffusion se touchent ou se recouvrent même partiellement. Au contraire, si faute de lumière suffisante le centre des deux disques adjacents ne tranche pas sur la périphérie, les deux disques sont confondus par l'œil en un seul et avec eux les deux points qu'ils représentent.

Quoiqu'il en soit, les faits d'expérience nous montrent que, dans les conditions de luminosité de l'examen radioscopique :

1° L'œil, pour bien y voir, doit être adapté;

2° Que même après adaptation, l'œil ne peut apercevoir les détails au-dessous d'une certaine limite, limite relativement élevée et qui est, nous l'avons vu, de l'ordre du millimètre.

Nous tirerons donc de cette rapide étude physiologique la conclusion pratique que les fins détails, même s'ils existent sur l'écran, ne sont pas perceptibles par l'œil humain. Tout procédé donnant les fins détails sur l'écran radioscopique est donc parfaitement inutile, et

cette conclusion est d'importance capitale, nous le verrons plus loin, puisque dans certains cas, pour obtenir les fins détails, on est obligé de fabriquer des écrans à rendement en luminescence moins élevé.

TROISIÈME PARTIE

Les corps fluorescents et les Ecrans radioscopiques

Principales recherches sur les corps fluorescents des rayons X.

Le 8 novembre 1895, à Würtzburg, au laboratoire de physique du professeur Röntgen, l'existence des rayons X fut révélée fortuitement par la luminescence d'un papier recouvert de cristaux de platinocyanure de baryum qui se trouvait à proximité d'un tube de Crookes en fonctionnement. Par une heureuse et très curieuse coïncidence, le platinocyanure de baryum, après avoir été la cause occasionnelle de l'importante découverte d'une nouvelle catégorie de radiations, devait en outre permettre de résoudre, au point de vue pratique, le problème de leur application. Doué des plus belles et des plus hautes qualités de luminosité sous l'action du rayonnement X, il fut en effet pendant de longues années le seul produit employé à la confection des écrans radioscopiques.

DÉSIGNATION	ORIGINE	COMPOSITION CHIMIQUE	SYSTÈME CRISTALLIN	Pouvoir lumi-neux
Diamant	Cap	C	cubique brun	12
			cubique transpar.	18
	Frederikwârn			8
Lirkon	brun clair, Kimberley	Zr SiO^4	quadratique	39
	Ceylan			14
Sylvine	Thüringe	K Cl	cubique	25
Sel gemme	Stassfürt	Na Cl	cubique	29
Kerargyrite		Ag Cl	cubique	27
	Kandau			26
	Zimwald			4
	fluorine verte anglaise			26
	vert pâle, Gabel, Thüringe			38
Fluorite	limpide, Rabenstein	Ca F^2	cubique	64
	légèrement trouble, Saxe			26
	rose, Göschenen			50
	violette, Badenweiler			34
	vert pâle violacée, Allonheads			37
	jaune foncée, Saxe			27
Matlokite		Pb Cl^2. PbO	quadratique	26
Phosgénite		Pb Cl^2. Pb CO^3	quadratique	19
Spath calcaire	Andreasberg	Ca CO^3	rhomboédrique	32
Aragonite		Ca CO^3	rhombique	5
Withérite	Northumberland	Ba CO^3	rhombique	1
Strontianite	Drensteinfürt	Sr CO^3	rhombique	3
Cérussite	Ibbensbüren	Pb CO^3	rhombique	32
Leadhillite		2 Pb CO^3. Pb So^4. Pb $(O\,H)^2$	monoclinique	14
Glaubérite		Na^2 SO^4. Ca SO^4	monoclinique	17
Onhydrite		Ca SO^4	rhombique	5
Gypse		Ca SO^4. 2 H^2 O	monoclinique	0

Anglésite		$Pb\ SO^4$	rhombique	25
Lanarkite		$2\ Pb\ O\ SO^3$	monoclinique	25
Scheelite		$Ca\ Tu\ O^4$	quadratique	60
Wulfénite		$Pb\ Mo\ O^4$	quadratique	5
Stolzite		$Pb\ Tu\ O^4$	quadratique	—
Apatite	verdâtre, Ehrensfriedersdorf	$(PO^4)^3\ Ca^5\ Cl$	hexagonal	34
	violette id.			43
	jaune, Tyrol			18
	limpide, Sulzbachthal			30
	jaune, Clumillo			14
	jaune, Norvège			21
	jaune Canada			20
Pyromorphite		$(PO^4)^3\ Pb^5\ Cl$	hexagonal	9
Mimétésite		$(AsO^4)^3\ Pb^5\ Cl$	hexagonal	0
Amblygonite		$Al^2\ O^3\ P^2\ O^5 + 2\ (Li\ Na)\ F$	triclinique	12
Antunite		$H^{48}\ Ca^3\ U^{12}\ P^6\ O^{60}$	rhombique	18
Topaze	Saxe	$Al^2\ Si\ (O.F)^8$	rhombique	10
Topaze	Brésil		rhombique	0
Tourmaline	vert sombre, Brésil	Borosilicate fluorifère d'aluimne	rhomboédrique	0
	rouge, Wolkenburg		»	0
	vert, Faido		»	1
	brun, Prévaly		»	1
	Ile d'Elbe		»	7
Prehnite	Radanthol	$H^2\ Ca^2\ Al^2\ Si^3\ O^{12}$	rhombique	20
Silicate de zinc	Sltenberg	$H^2\ Zn^2\ Si\ O^5$	rhomboédrique	16
Wollartonite	Banat	$Ca\ Si\ O^3$	monoclinique	50
Diopside	Zillerthal	$Ca\ Mg\ Si^2\ O^6$	»	1
Trémolite	Campolongo	$Ca\ Mg^3\ Si^4\ O^{12}$	»	5
Orthoclose		$K^2\ Al^2\ Si^6\ O^{12}$	»	5
Sdulaire		»	»	26
Sanidine		$(KNa)^2\ Al^2\ Si^6\ O^{16}$	»	6
Amorthrite	Vé uve	$Ca\ Al^2\ Si^2\ O^8$	triclinique	2
Labrador		5 Albite + 6 Amorthite	»	4

Cependant, au lendemain de la découverte de Röntgen, des recherches furent entreprises de divers côtés pour étudier la luminescence provoquée par les rayons X. Citons parmi les travaux de la première heure ceux d'Edison, de Keilhack, au laboratoire de la société Liemem et Kulske (9), de Bary (2) et plus récemment H.-S. Newcomer (18) et de A. Jaubert de Beaujeu (10), interrompus par la guerre. Les recherches de Keilhack méritent une mention particulière. Après avoir noté la couleur et chiffré l'intensité de la fluorescence observée sur 120 minéraux différents, l'auteur s'est préoccupé d'établir un rapport entre les résultats obtenus et les propriétés chimiques et physiques de ces minéraux.

Le tableau ci-contre résume les observations de Keilhack (11).

Ce tableau montre que l'intensité de la luminosité d'un même minéral est très différente suivant son origine. La couleur de la lumière émise ne se laisse facilement reconnaître que pour les minéraux à fluorescence vive; l'apatite s'illumine en jaune, la fluorite en vert, le diamant et la scheelite en bleu. Tous les autres semblent posséder une lumière jaune plus ou moins quelconque. On peut également remarquer qu'aucun minéral du groupe grenat, mica, amphibole, pyroxène, zéolithe ne présente une fluorescence marquée et que, à l'exception du diopside et de la trémolite aucun minéral magnésien ne s'illumine sous les rayons X. D'autre part, en dehors de l'antumite, aucun échantillon d'un composé naturel cristallisant avec de l'eau n'a présenté de fluorescence. On remarque tout particulièrement la diffé-

rence entre l'anhydrite, sulfate de calcium anhydre et le gypse, sulfate de calcium hydraté ; le premier présente le coefficient d'intensité de luminosité 17, tandis que le second n'a aucune luminosité. Il est frappant que parmi tous les minéraux fluorescents examinés, il n'en existe aucun renfermant des quantités appréciables de fer et, à l'exception des sels de plomb et de l'argent corné — chlorure d'argent naturel — aucune combinaison des métaux lourds n'a la propriété de s'illuminer sous l'action du rayonnement X.

Keilhack avait conclu que la nature du système cristallin est sans influence sur l'intensité de la luminosité, car les minéraux fluorescents se rencontrent dans tous les systèmes. Par contre, il attribuait à la constitution chimique une influence très marquée.

A plus d'un quart de siècle de distance les travaux de Keilhack paraissent incomplets et ses conclusions parfois très discutables, mais le fait à noter est qu'à l'occasion de ces recherches, pour la première fois l'importance de l'état cristallin paraît soupçonnée. Et ce fait nous a d'autant plus frappés qu'aujourd'hui il est établi, comme on le verra plus loin, que dans tous les cas de luminescence et tout particulièrement dans celui de la luminescence provoquée par les rayons X, l'état cristallin joue un rôle très important.

Il semble bien qu'il y ait en ce qui concerne l'état physique des produits fluorescents un optimum à réaliser comme il y en a un pour la composition chimique. De plus, il est très vraisemblable que pour les corps lumi-

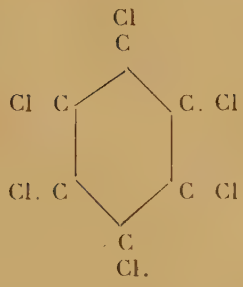
nescents sous l'action du rayonnement X, l'optimum d'état physique lié à une structure cristalline caractéristique est sous la dépendance très étroite de l'optimum de composition chimique.

Bien qu'incomplètes les recherches sur la luminescence par les rayons X de M. A. Jaubert de Beaujeu (20) doivent être rappelées. L'auteur utilisant des solutions solides de terres rares préparées suivant la méthode de MM. Urbain (21) et Brumingnaus (5 *bis*) a obtenu avec les rayons X des spectres de luminescence composés de raies et de bandes comparables aux spectres de luminescence cathodique et n'en différant que par le nombre des raies ou des bandes qui ont pu être décelées.

Avec les sels d'uramyle, des résultats comparables à ceux de Wieck ont été obtenus. Les plus belles fluorescences sont dues aux sels doubles. Cette constatation oblige à un rapprochement avec le platinocyanure de baryum dont la fluorescence sous l'action des rayonx X possède un éclat incomparable. Le platinocyanure de baryum est en réalité un cyanure double de platine et de baryum.

Les recherches de M. A. Jaubert de Beaujeu ont montré en outre qu'un très grand nombre de substances organiques deviennent luminescentes sous l'action des rayons X, et sur ce point la littérature était très pauvre. Comme ce sont les substances aromatiques qui se sont montrées les plus fluorescentes, l'auteur conclut que l'anneau benzenique est le principal flurophore.

Le benzène hexachloré donne un spectre continu s'étendant de 6.200 à 4.650 UA avec maximum à 5.390-



5.100 UA. Celui du benzène hexabromé va de 5.950 à 5.060 UA avec sensiblement le même maximum que celui du corps précédent.

L'acide benzoïque et les benzoates, l'acide salicylique, l'anhydride phtalique, l'héthylisoeugénol présentent de belles luminosités dont les intensités sont parmi les meilleures observées.

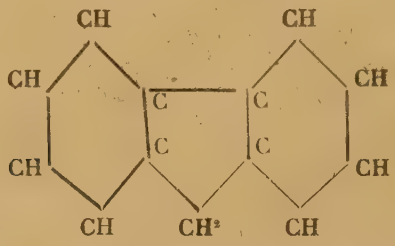
Parmi les substances à deux ou plusieurs anneaux benzéniques non condensés, il faut mentionner le diphényle C6H5 — C6H5 dont le spectre brillant s'étend de 5.700 à 4.320 UA avec max. à 4.880, le tétraméthyldiphényle, spectre de 5.780 à 5.200 avec max. à 5.530—5.390 NA; le diphénylméthane C6H5—CH_2—C6H5,

$$\begin{matrix}(2)\ CH_3 \\ (4)\ CH_3\end{matrix} > C^6\,H^4 - C^6\,H^4 < \begin{matrix}CH_3\ (2) \\ CH_3\ (4)\end{matrix}$$

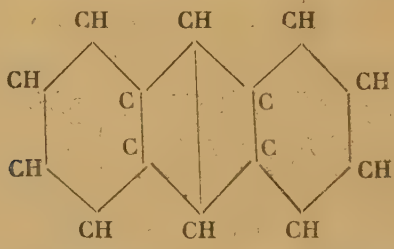
spectre de 5.320 à 4.680 avec max. à 4.980 UA; le stilbène C6H5—CH=CH—C6H5, spectre très brillant de 5.200 à 4.350 avec deux bandes brillantes à 4.700 et 4.350 UA ; le dibenzyle, C6H5—CO—CO—C6H5, spectre de 5.530 à 4.180 avec max. à 4.180 et 4.500 UA, la benzophénone C6H5—CO—C6H5, très brillante en vert clair, spectre de 4.080 à 4.880 avec max. de 4.980 à 4.880 UA.

Dans le groupe des carbures à plusieurs anneaux condensés et de leurs dérivés on note quelques fluorescences remarquables.

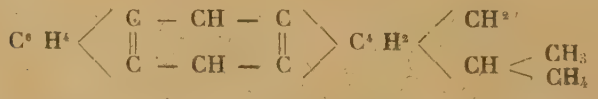
Le fluorène chimiquement pur brille d'une façon très



intense sous l'influence des rayons X. La lumière émise est bleue violette. Il en est de même de l'anthracène très pur dont le spectre de fluorescence allant de 5.780 à 4.180 UA présente un maximum de 4.510 à 4.320 UA.

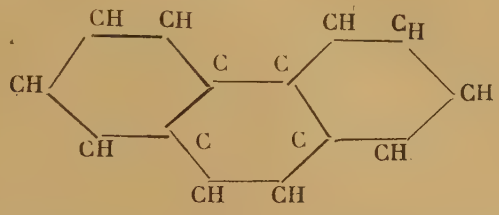


L'anthracène dibromé donne un lumière verte assez intense, spectre de 5.700 à 4.930 avec max. à 5.100-4.930 UA.

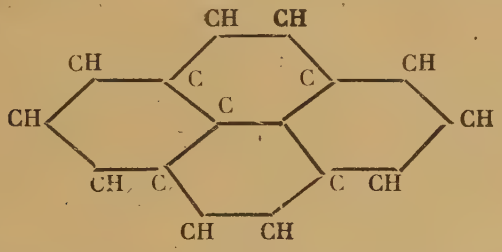


Le rétène chimiquement pur donne une luminosité bleue-violette assez intense.

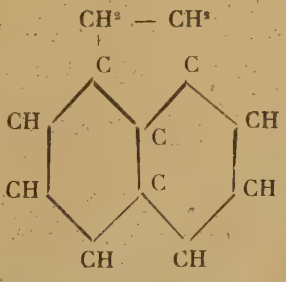
Le phénantreine isomère de l'anthracène, à l'état de pureté absolue, donne une lumière bleue-violette intense, spectre de 5.780 à 4.320 NA.



Le chrysène impur en petits cristaux jaune clair s'illumine bien ; son spectre, 5.890 à 4.700 UA présente une bande très claire remarquable de 5.390 à 5.280 UA.



L'acénaphtène s'illumine en jaune vert avec maximum à 5.320 UA.

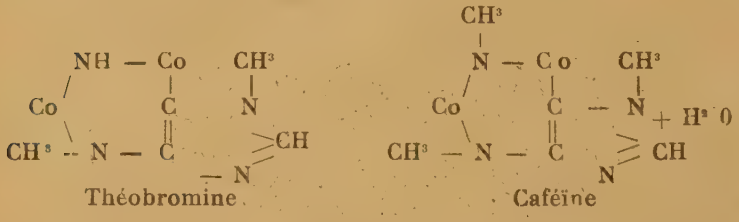


Dans le groupe des purines, l'urée et ses dérivés méthy-

lés, éthylés, etc. ne sont pas fluorescents sous l'action des rayons X, mais les dérivés phénylés tels que l'acide phényléthylbarbiturique le sont.

La théobromine cristallisée émet une lumière violette intense tandis que la caféïne est un peu moins brillante.

Or, il y a lieu de remarquer que ces deux composés n'ont pas d'anneau benzénique.



L'INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE SUR LA LUMINESCENCE, MÉCONNUE D'ABORD, EST UN FAIT DÉFINITIVEMENT ACQUIS.

Depuis la découverte, vers l'an 1602, des pierres de Bologne, par un savetier de cette ville nommé Cusciarolo, on connaît un grand nombre de substances présentant après insolation le phénomène de luminescence et nous ne ferons pas ici l'historique de leur obtention. Il est bien connu que tous les « phosphores » artificiels doivent en particulier leurs propriétés à la présence d'une trace d'impureté phosphorogène indispensable à la production du phénomène de luminescence. On s'est d'autant moins préoccupé de préciser l'état physique des corps phosphorescents que la plupart d'entre eux étaient en réalité des mélanges souvent très complexes et il ne pouvait être question, en pareil cas, de rechercher au début la

perfection de forme cristalline d'un produit pur. Il n'y a pas bien longtemps, l'influence de la structure cristalline sur la luminescence était niée par les savants de l'école allemande.

L. A. Lévy (14) a montré que le platinocyanure de baryum existe sous deux modifications présentant une différence remarquable dans leurs propriétés optiques et différant par la couleur et l'intensité de leurs fluorescences. Ces deux modifications ont été désignées d'après la couleur des cristaux sous les noms de variétés verte et orangée. La première est douée d'une très vive fluorescence verte, la seconde présente une fluorescnce sensiblement de même couleur, mais d'intensité beaucoup plus faible. Lévy a cherché à expliquer les différences observées entre les deux variétés de platinocyanure de baryum. Il n'en existe pas dans la composition chimique et l'étude des caractéristiques cristallographiques des deux variétés effectuée par le professeur Lewis avait permis à Lévy de conclure à une identité de forme cristalline pour les deux variétés de cristaux. Pour expliquer l'origine des deux variétés de platinocyanure de baryum, Lévy n'a pu invoquer que des différences dans quelques-unes de leurs propriétés physiques. Il a trouvé une différence de densité; d : 2.076 pour la variété jaune, 2.085 pour la variété verte. L'auteur d'ailleurs en présence d'un si faible écart, déclare lui-même que d'autres observations sont nécessaires pour obtenir sur ce point une certitude. En résumé, Lévy n'a pu trouver, dans une variation de la forme cristalline en particulier, une explication nette des différences d'intensité de fluores-

cence des deux variétés de platinocyanure de baryum, différence vraiment considérable, car si on chiffre par 100 l'intensité de fluorescence de la variété verte, celle de la variété jaune est représentée par 3.

Sans doute il n'en eut pas été de même s'il avait pu pousser ses investigations au delà de la forme cristalline et dévoiler les caractéristiques de la structure cristalline elle-même, ce que permet aujourd'hui de réaliser l'admirable méthode d'étude des cristaux de W. Bragg.

On savait, depuis bien longtemps, que la phosphorescence est liée sinon à une structure cristalline, du moins à une structure très rigide. Cela découle de la nécessité de calciner les produits pour les rendre luminescents dans certains cas, de la diminution de la phosphorescence par l'action de la pression, de la disparition à la fusion, de l'apparition de la phosphorescence persistante par l'augmentation de la viscosité du milieu diluant, et de la généralité du phénomène de luminescence aux très basses températures. Le fait que la luminescence disparaît par pulvérisation montre bien d'ailleurs que la structure cristalline joue un rôle très important et qu'elle est nécessaire à sa production.

G. Urbain (22) a montré qu'un changement de l'état allotropique entraînait un changement sensible dans le spectre de phosphorescence cathodique.

Plus récemment A. Schleede et H. Gantzckow (26) examinant la structure cristalline de nombreux produits et en particulier celle du sulfure de zinc phosphorescent, au moyen de la méthode de Bragg, ont mis en évidence une déformation de la maille cristalline sous l'influence

des fondants. Ceux-ci sont utilisés, lors de la préparation des produits luminescents, en raison de leur action minéralisatrice bien connue pour obtenir des cristaux volumineux et bien formés. Mais il faut tenir compte également de leur action chimique accessoire et inévitable, laquelle peut se traduire par une modification de structure du diluant.

Au cours d'une étude remarquable sur les sulfures de zinc phosphorescents A.-A. Guntz (7) a fourni une preuve décisive de l'existence d'une différence de luminescence causée par la seule variation de la structure cristalline. Le sulfure de zinc peut être obtenu, au cours d'une même préparation, sous ses deux formes qui sont la blende ou sphalérite cristallisée dans le système cubique et la wurtzite cristallisée dans le système hexagonal. La sphalérite est la forme stable à basse température et elle se transforme assez lentement en wurtzite un peu au-dessus de 1.020. Il est donc relativement simple de préparer, en même temps, les deux variétés toutes deux phosphorescentes. A.-A. Guntz a observé que dans ces conditions, la luminescence des deux variétés de sulfure est différente. Après insolation à la lumière du jour la wurtzite présente une fluorescence verte et une phosphorescence persistante de longue durée; par contre, dans les mêmes conditions d'excitation, la sphalérite présente une fluorescence plus vive, de couleur plus jaunâtre et une phosphorescence d'une durée beaucoup plus courte que celle de la wurtzite. Les résultats expérimentaux, exprimés en millionièmes de bougies par centimètre carré, sont résumés dans le tableau ci-dessous (8) :

Temps	Eclat	
	wurtzite	sphaleaite
0	7.000	4.000
2 secondes	1.750	472
5 »	535	118
10 »	210	50
30 »	69	13,2
1 minute	41	6,6
10 »	3,9	0,41
1 heure	0,36	0,047
2 heures	0,13	0,018

L'importance du rôle de la structure cristalline dans les phénomène de luminescence est donc un fait général indiscutable et nous verrons par la suite les réalisations pratiques qui sont nées de cette considération dans le domaine de l'appareillage radiologique qui nous intéresse plus particulièrement.

Les corps fluorescents utilisés en radiologie Préparations et Caractéristiques

Bien que le nombre des composés s'illuminant sous l'action du rayonnement X soit assez considérable, il y en a relativement peu qui présentent une luminescence suffisamment intense pour justifier une application pratique.

On peut les classer pour le moment en deux groupes principaux : ils appartiennent, en effet, soit à la série des platinocyanures et à celles des tungstates.

Les sels doubles d'uranyle ont bien été employés autrefois à la confection des écrans radioscopiques et on s'est adressé plus particulièrement au fluorure double d'uranyle et d'ammonium, mais les tungstates beaucoup plus lumineux sous l'influence des rayons X les ont totalement remplacés.

Le silicate de zinc, $Si\,O4\,Zn2$, qui, d'après Schleede, possède des fluorescences très différentes suivant le mode de refroidissement de sa préparation, et par conséquent suivant la forme cristalline résultante, n'a pu donner pratiquement de bons résultats dans le montage des écrans radioscopiques. C'est là le fait d'une sensibilité extraordinaire de ce produit aux plus minimes variations de certains facteurs intervenant au cours de sa prépara-

tion. Il s'ensuit donc un manque de régularité difficilement admissible dans un travail suivi. De plus, la luminescence du silieate de zinc est loin de présenter l'intensité de celle du tungstate de cadmium par exemple.

Le sulfure de zinc dont le pouvoir luminescent a été porté à un très haut degré depuis les travaux de A.-A. Guntz est surtout sensible à l'action de la lumière solaire ou des rayons ultra-violets. Sous l'influence de ces derniers, sa fluorescence est vraiment éclatante et magnifique. Mais sous l'action du rayonnement X, on ne retrouve plus la même vivacité et l'intensité de la fluorescence est atténuée d'une façon très sensible. En outre, la présence de la phosphorescence persistante interdit son emploi pour la préparation des écrans radioscopiques. Il convient de rappeler qu'en 1896, Ch. Henry a préconisé l'emploi du sulfure de zinc phosphorescent pour la fabrication des écrans renforçateurs. Or, le spectre d'émission du sulfure de zinc s'étend de 5.090 à 4.120 UA avec maximum à 4.500 UA. L'écran au tungstate de calcium, très actinique, devait le remplacer aussi rapidement qu'avantageusement.

Groupe des platinocyanures.

Presque tous les platinocyanures alcalins et alcalino-terreux présentent, sous l'influence des rayons X, le phénomène de la fluorescence à un degré très prononcé C'est une famille de composés unique à ce point de vue. Il semble bien que c'est à Stokes que revient l'honneur d'avoir le premier, en 1853, remarqué les curieuses pro-

priétés optiques de ces sels, car il observa que les platinocyanures excités par la lumière ultra-violette présentent une fluorescence intense. Ses recherches portèrent sur les platinocyanures de baryum, strontium, calcium, magnésium, potassium et lithium. Il observa que leur fluorescence était une caractéristique de l'état solide et que les solutions aqueuses étaient incolores et sans fluorescence. A part ces travaux de Stokes entrepris au cours de recherches générales sur la fluorescence, peu de contributions ont été apportées à l'étude des rapports existant entre les propriétés optiques des platinocyanures et les conditions de leur préparation : pureté, état d'hydratation, nature du radical basique, etc...

On doit aux travaux de Lévy (1908) quelque lumière sur ce point et en particulier d'avoir précisé les conditions rigoureuses d'obtention d'un platinocyanure de baryum doué des plus belles qualités de fluorescence. Il a décrit, en outre, quelques platinocyanures organiques dont certains présentent de curieuses propriétés; mais comme par suite du peu de stabilité sous l'influence du rayonnement X de celle de leurs propriétés qui nous intéresse particulièrement, ils n'ont pas reçu d'application pratique et nous n'insisterons pas sur cette catégorie de composés. Nous nous attacherons plus spécialement dans ce qui suit à tout ce qui a trait aux conditions d'obtention d'une fluorescence parfaite.

Platinocyanure de baryum : Pt Cy4 Ba4 H2 O.

On prépare ce sel en faisant passer un courant d'acide cyanhydrique gazeux dans un mélange de chlorure pla-

tineux et de carbonate de baryum fraîchement précipité en suspension dans l'eau bouillante. Quant toute effervescence a cessé, la solution, après avoir été portée à l'ébullition, est filtrée chaude. Cette solution de chlorure et de platinocyanure de baryum laisse déposer, par refroidissement, des cristaux jaune d'or transparents présentant un reflet pourpre. Ces cristaux ont une très faible fluorescence. On modifie leur aspect et leur pouvoir fluorescent en les recristallisant dans l'eau. Sans nous attacher à rappeler ici les différentes substances dont l'addition a été essayée en vue d'obtenir le produit le plus fluorescent, nous rappellerons que la baryte hydratée donne les meilleurs résultats.

Brochet et Petit (4), en 1904, ont tenté de substituer à ce mode opératoire un procédé de préparation basé sur l'électrolyse d'une solution de cyanure de baryum entre deux électrodes de platine en utilisant le courant alternatif. Le sel obtenu est décrit par eux comme un sel jaune, dichroïque, mais très peu fluorescent. En le recristallisant dans un solution de cyanure de baryum ils ont obtenu un platinocyanure présentant les plus belles qualités. Signalons en passant que leurs recherches en vue de trouver une différence de composition chimique entre la variété jaune et la variété verte sont restées sans résultat, comme devaient l'être, quelques années plus tard, celles de Lévy. Nous ne reviendrons pas sur l'étude des deux variétés, verte et jaune; leur mode d'obtention est bien connu, de même que le passage d'une variété à l'autre; la cause de ce phénomène, resté inexpliqué pour Lévy, paraît se trouver dans une variation de la structure cris-

talline sous l'influence d'une minime quantité de substance étrangère à la composition même du platinocyanure de baryum et formant, avec celui-ci, une solution solide. C'est l'interprétation la plus vraisemblable et en rapport avec la différence considérable d'intensité de fluorescence présentée par les deux variétés de cristaux.

Le platinocyanure de baryum cristallise en prismes monocliniques à six pans, jaunes par transmission avec un reflet bleu violacé sur les faces du prisme. Par élévation de température, il perd progressivement son eau de cristallisation en devenant orangé vers 140-150o, puis vert et enfin blanc à l'état anhydre. Nous verrons plus loin l'importance toute particulière de l'eau de combinaison en rapport avec la perfection de la fluorescence.

Le platinocyanure de baryum est une matière première qui permet d'obtenir commodément un grand nombre d'autres platinocyanures.

Le platinocyanure de calcium : Pt Cy4 Ca. 5 H2 O, s'obtient par un procédé analogue à celui qui précède. Les fines aiguilles obtenues sont rhombiques, très brillantes, jaunes et vertes en lumière transmise, bleuâtres en lumière réfléchie. Sous l'action de la chaleur il devient rouge brun à 100°, puis bleu et jaune à 180°. L'intensité de sa fluorescence est plus faible que celle du platinocyanure de baryum. Si on chiffre cette dernière par 100, celle du platinocyanure de calcium correspond dans les meilleurs cas à 59 au maximum.

Pour les autres platinocyanures, l'intensité de fluorescence est encore plus faible et ils n'offrent actuellement aucun intérêt pour la fabrication des écrans radioscopi-

ques. La plupart d'entre eux, en raison de leur caractère hygroscopique, se prêteraient mal à un travail qui doit être d'une parfaite régularité et les appareils manqueraient de la stabilité nécessaire sous les influences atmosphériques.

Par un hasard tout à fait favorable et d'un réel intérêt pratique à l'époque du platine cher, le platinocyanure de baryum est de tous les platinocyanures fluorescents celui qui présente la teneur en platine la moins élevée : 38,3 p. 100.

La plupart des platinocyanures étant fluorescents sous l'action des radiations émises par les corps radio-actifs, la préparation du platinocyanure de radium présentait un intérêt spécial qui n'a pas échappé à Lévy et il ne nous paraît pas inutile de rappeler ici les résultats obtenus.

Le platinocyanure de radium est lumineux par lui-même et on pouvait espérer que l'étude de ses propriétés de fluorescence apporterait quelque lumière sur l'origine de la fluorescence du groupe des platinocyanures.

A défaut de réaliser une préparation de platinocyanure de radium pur, Lévy a obtenu un platinocyanure de baryum radifère par double décomposition entre le platinocyanure d'argent et le chlorure de baryum radifère. Les cristaux obtenus dans ces conditions sont bien formés et de couleur rouge. Immédiatement après leur préparation, ils possèdent une brillante luminosité dont l'intensité décroît graduellement, la couleur rouge prenant une teinte foncée de plus en plus accentuée. Les effets observés sont certainement dûs à l'altération bien connue des platinocyanures par les radiations des corps ra-

dio-actifs. Les cristaux présentent finalement une couleur vert sale à la lumière transmise et un reflet pourpre intense. Ils n'ont plus alors qu'une très faible luminosité. Le sel retrouve ses propriétés originales par recristallisation et la luminosité qu'il présente au contact de sa solution saturée est considérablement plus grande que celle du sel sec. L'effet est dû, selon toutes probabilités, à l'action de l'eau dont la présence empêche l'altération du platinocyanure.

La luminosité d'une préparation fraîche de platinocyanure de baryum radifère a été comparée, par Lévy, à celle d'un mélange de chlorure de baryum radioactif et le platinocyanure de baryum normal. Les quantités respectives des constituants de ce mélange avaient été calculées de façon à approcher d'aussi près que possible la composition du platinocyanure de baryum radifère. Ce dernier s'est montré considérablement plus lumineux que le mélange. Lévy a déduit, de la minime quantité de radium présente dans les conditions de ses expériences — moins de 0 05 p. 100, — que la luminosité du platinocyanure de radium est remarquablement intense. C'est pour cette raison que nous avons rappelé cette préparation du platinocyanure de baryum radifère. Elle nous paraît autoriser l'espoir de la réalisation d'un dispositif d'écran radioscopique, sans doute moins simple que ceux dont nous nous servons actuellement, mais d'une luminosité considérablement plus grande.

Les platinocyanures cristallisés peuvent exister avec un nombre variable de molécules d'eau et, de ce fait, la couleur du sel varie dans chaque cas particulier. Lévy a

précisé les rapports existant entre l'état d'hydratation et la fluorescence. Les résultats qu'il a obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Composition	Couleur	Fluorescence
Pt Cy^4 Ba 4 H^2O	jaune d'or	faible
» 4 H^2O	vert	très interne
» 2 H^2O	rouge brique	nulle
» —	blanc	faible
Pt Cy^4 Sr 5 H^2O	blanc	forte
» 5 H^2O	mauve	faible
» 2 H^2O	orange	nulle
» —	blanc	très faible
Pt Cy^4 Ca 6 H^2O	vert feuille	très intense
» ——	blanc	faible
Pt Cy^4 Mg 7 H^2O	rouge et reflets verts	nulle
» 5 H^2O	vert jaunâtre	forte
» 2 H^2O	blanc	nulle
» ——	orangé	nulle

Ce tableau prouve qu'en général un seul état d'hydratation correspond à une fluorescence d'une certaine intensité. La luminosité, quand elle existe pour les autres hydrates d'un même platinocyanure, est très faible. Pour le platinocyanure de baryum en particulier, la présence de quatre molécules d'eau est une condition essentielle de sa belle fluorescence.

En résumé, la fluorescence présentée par les platinocyanures est loin d'être un phénomène simple. Bien des conditions diverses affectent le caractère de la lumière émise. La nature du radical basique, le mode de prépara-

tion du sel, l'état d'hydratation et la perfection de la forme cristalline exercent respectivement une influence.

Spectres de fluorescence des platinocyanures

Plantinocyanures	Limites du spectre en longueur d'onde (U. A.)	Position du maximum d'intensité
Lithium	6150-5200	orangé-jaune
Sodium	5900-5100	jaune
Potassium	5400-4450	bleu
Rubidium	5300-4375	bleu
Césium	5400-4150	indigo
Ammonium	5900-4880	vert
Lithium-Rubidium	6150-4850	vert
Calcium	5475-4590	bleu
Brontium	5550-4220	indigo
Baryum (variété verte)	5475-4850	vert
Baryum (variété jaune)	5650-4850	vert
Magnésium	trop faible pour être mesurée	orangé
Yttrium	5900-4400	orangé
Erbium	5950-5100	orangé
Thorium	5600-4650	vert-bleu
Thallium	pas de fluorescence	vert-bleu
Uranyle	pas de fluorescence	vert-bleu

Groupe des tungstates

L'étude des minéraux a permis de reconnaître la belle luminosité de la scheelite ou tungstate de calcium naturel; c'est en effet, parmi de nombreux échantillons celui qui a présenté dès les premières recherches le phénomène de luminescence sous les rayons X avec le plus d'intensité.

Dans la série des tungstates et dans la série très voisine des molybdates, bon nombre de composés sont fluorescents et c'est l'étude des produits artificiels plus que l'observation des produits naturels qui a permis cette constation. La plupart n'ont qu'une faible luminosité dont la couleur et même parfois bien difficile à définir par suite du manque d'intensité. Par contre, les tungstates de calcium et de cadmium lumineux, le premier en bleu indigo, le second en vert bleuté, sont susceptibles d'un très bel éclat et, par suite, ont été utilisés à la préparation des écrans radiologiques. Les tungstates de zinc et de magnésium, assez près comme couleur et comme intensité de fluorescence du tungstate de calcium, sont également à mentionner. Dans la série des molybdates, un seul produit, à notre connaissance, présente une belle fluorescence visible, malheureusement de couleur jaune : c'est le molybdate de calcium.

Tungstate de calcium

Le produit naturel connu sous le nom de scheelite est un des principaux minerais de tungstène et il accompagne fréquemment les minerais d'étain et de cuivre. La scheelite cristallise dans le système quadratique. Elle se rencontre généralement en bipyramides carrées ressemblant à des octaèdres. On a trouvé parfois des cristaux de taille considérable dans la région des mines d'étain bohémiennes et saxonnes.

Sa couleur varie du blanc au jaune, suivant son origine, et elle présente un éclat vitreux adamantin; la cou-

leur de sa poussière est blanchâtre. La scheelite naturelle est rarement un produit pur. Ce minéral est en effet fréquemment associé avec la topaze, la fluorine, l'apatite, la molybdénite et les minerais de plomb. Les échantillons les plus beaux renferment presque toujours des terres rares. Tel est le cas pour la scheelite de Traversalla (Piémont). Certains cristaux présentent sous le rayonnement K une fluorescence remarquable avec une phosphorescence persistante plus ou moins accentuée, mais la plupart du temps cette fluorescence idéale est modifiée et son intensité très atténuée par suite des impuretés intervenues au moment de la formation de la scheelite. On ne saurait utiliser logiquement aujourd'hui la scheelite pour la fabrication des écrans renforçateurs, appareils qui exigent avant tout une matière première extrêmement régulière dans ses propriétés et ne présentant pas le phénomène de phosphorescence persistante, tout au moins d'une façon appréciable.

La scheelite est généralement en cristaux assez volumineux, alors que les écrans exigent une poudre fine. Or, le broyage des cristaux entraîne l'altération sinon la disparition de la fluorescence.

L'observation du produit naturel devait conduire à celle du produit artificiel que l'on savait préparer depuis longtemps.

La synthèse minéralogique assure la régularité des préparations et permet de faire concorder les propriétés physiques du tungstate de calcium avec les exigences de son emploi. Parmi les meilleures méthodes de synthèse

citons celle de Monross ; elle consiste à fondre dans un creuset de Hesse un mélange de tungstate de sodium et de chlorure de calcium. Après refroidissement lent et lessivage du culot, on obtient de petits octaèdres quadratiques, à éclat adamantin, identiques avec la scheelite comme composition et propriétés physiques. On peut par cette méthode obtenir des cristaux de 5 millimètres de long. La méthode de Debray a également été employée avec succès. Il chauffait un mélange de tungstate de calcium amorphe et de chaux vive au rouge dans un courant de gaz chlorhydrique. Après refroidissement on trouve un dépôt de chlorure de calcium enveloppant des cristaux de tungstate de calcium qui, après lavages, se montrent sous la forme de pyramides quadratiques identiques à celles de la scheelite naturelle.

Michel a obtenu la scheelite en fondant un mélange de tungstate de sodium avec un excès de chlorure de sodium à très haute température; la masse fondue est traitée par l'eau après refroidissement. Les cristaux dépassant un millimètre constituent des squelettes d'octaèdres quadratiques.

On peut aussi obtenir la scheelite en fondant tout simplement un mélange de chlorure de sodium avec du tungstate de calcium précipité comme l'a fait Cossa.

L'avantage que présente le tungstate de calcium de synthèse sur le produit naturel réside principalement dans la régularité de la fluorescence qui peut être assurée d'une préparation à l'autre et dans l'obtention d'un produit dont la majeure partie est à un degré de finesse

suffisant pour permettre l'emploi à la confection des écrans.

On peut considérer les méthodes de préparation rappelées précédemment comme utilisables pour la préparation des autres tungstates. Il suffit de substituer en proportions convenables un sel approprié au chlorure de calcium. C'est ainsi qu'on obtient les tungstates de cadmium, de zinc, de magnésium. En remplaçant le tungstate de sodium par le molybdate on obtient, d'une façon analogue, les divers molybdates à l'état cristallisé.

Au point de vue cristallographique, on peut diviser les tungstates en deux classes :

1° Ceux qui appartiennent au système quadratique : tungstates de calcium, baryum, strontium, plomb, cérium, zinc, cadmium, cuivre, bismuth.

2° Ceux qui appartiennent au système clinorhombique tungstates de magnésium, manganèse, fer cobalt, nickel.

Utilisation des produits fluorescents sous l'influence des rayons X

Ecrans radiologiques

A l'origine et jusqu'à une époque qui n'est pas encore très lointaine la préparation d'un écran destiné, soit à la radioscopie, soit à la radiographie rapide consistait à étendre aussi régulièrement que possible une poudre cristalline appropriée sur un papier carton préalablement enduit d'un verni à base de gomme.

Les premiers écrans radioscopiques utilisèrent le platinocyanure de baryum, très accessoirement les sels doubles d'uramyle et d'alcalis, en particulier fluorure double d'uranyle et d'ammonium.

Les écrans renforçateurs furent d'abord à base de scheelite plus ou moins finement pulvérisée après que l'on eut reconnu la très médiocre efficacité du sulfure de zinc proposé par Ch. Henry.

On s'attacha dès les débuts à la mise en œuvre de produits cristallisés aussi purs que possible, mais il ne semble pas que l'on ait entrevu toute l'importance de la cristallisation sur la perfection des phénomènes de fluorescence. Nous avons vu précédemment que la connaissance du rôle de la structure cristalline à cet égard est de date relativement récente.

Le platinocyanure de baryum des premiers écrans radioscopiques était de qualité nettement inférieure à celle du produit actuel. Aussi les progrès réalisés dans la fabrication de ces écrans portèrent d'abord sur la composition chimique du platinocyanure. La récupération du platine des écrans hors d'usage a montré qu'il était accompagné de très faibles quantités d'iridium et de rhodium et ceci a été constaté aussi bien avec des écrans d'origine allemande que d'origine anglaise ou française.

La présence de métaux étrangers sous forme d'iridicyanure et de rhodicyanure de baryum a pour conséquence une altération de la forme cristalline du platinocyanure de baryum et une diminution de son pouvoir fluorescent. En présence des impuretés précédentes, la couleur de fluorescence, vert vif, du platinocyanure de baryum est d'un vert plus faible et sensiblement plus jaune. Les progrès intervenus dans la préparation du platine pur, la recherche et la séparation de plus en plus minutieuse de l'iridium, métal dont la rareté s'accentuait avec le rapide développement de ses applications, contribuèrent ainsi indirectement à l'obtention d'un platinocyanure de baryum de haute qualité.

En ce qui concerne la matière première des écrans renforçateurs, la scheelite a été abandonnée rapidement devant les multiples avantages et plus spécialement la régularité des propriétés optiques du tungstate de calcium de synthèse.

Comme nous l'avons vu précédemment le tungstate de cadmium utilisé actuellement à la fabrication des écrans radioscopiques est un produit de synthèse que l'on ob-

tient suivant une méthode de préparation analogue à celle du tungstate de calcium. L'introduction du tungstate de cadmium dans la fabrication des écrans radioscopiques est de date assez récente. Elle s'est produite devant la raréfaction du platine vers la fin de la guerre, depuis elle s'est maintenue et développée en raison du prix élevé du platine qui atteint actuellement plus de seize fois sa valeur d'avant guerre.

Jusqu'à ces dernières années les poudres cristallines fluorescentes résultant d'une préparation chimique ne subissaient d'autre traitement physique avant leur emploi qu'un tamisage assez grossier destiné à écarter simplement les amas de cristaux, les impuretés volumineuses, débrits de creusets, etc... nuisibles à la régularité de la surface de l'écran.

L'étude des différents échantillons de scheelite et de produits fluorescents réalisés au laboratoire avait permis en 1920 à Marcotte de se rendre compte de la variation dans les cas particuliers du tungstate de calcium, des propriétés de fluorescence avec la forme et la taille des cristaux. Entre autres propriétés, la phosphorescence persistante paraissait liée à un état cristallin particulier et la fluorescence des échantillons dépourvus de phosphorescence persistante était de beaucoup la plus vive. Ces observations furent immédiatement mises à profit par Marcotte (15) pour apporter une amélioration dans la fabrication des écrans radiologiques.

Le produit brut d'une préparation de cristaux fluorescents se compose d'éléments de tailles différentes que l'on peut classer en catégories présentant de l'une à l'autre

un écart de dimensions très faible. Il est rare, qu'il s'agisse d'une cristallisation par refroidissement d'une solution aqueuse concentrée à chaud, comme dans le cas du platinocyanure de baryum, ou d'une cristallisation par refroidissement de sels fondus à très haute température que deux préparations successives présentent les mêmes proportions de cristaux de chaque catégorie de dimensions. Un décalage se produit fréquemment sous les influences les plus minimes, tantôt en faveur des gros cristaux, tantôt en faveur des cristaux fins. Or, les propriétés de fluorescence de chaque catégorie de cristaux sont différentes. Les variations de couleur et d'intensité de la fluorescence sont sans doute à première vue insignifiantes d'une catégorie à celle qui la précède ou la suit immédiatement, mais des plus fins aux plus gros cristaux qui existent dans une préparation l'écart est très sensible.

Cette observation devait permettre en premier lieu de chercher une régularité de plage fluorescente plus parfaite en s'appuyant non plus seulement sur la composition chimique des produits employés, mais aussi sur l'identité de leurs propriétés physiques, de leur état cristallin plus spécialement.

D'autre part, la variation des propriétés de fluorescence des cristaux étant, en particulier, fonction de leur taille, il était facile de rechercher dans chaque cas la taille optima pour le meilleur rendement lumineux de l'écran, soit en radioscopie, soit en radiographie.

Signalons, en passant, toute la critique qu'impliquent ces observations à l'égard des pastilles radiométriques telles qu'elles ont été imaginées par Sabouraud et Noiré,

c'est-à-dire sans définition précise concernant les cristaux de platinocyanure de baryum.

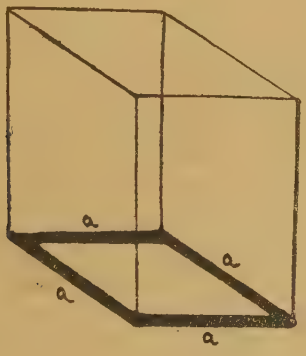
Le fait observé dans le cas des corps luminescents sous l'influence des rayons X a été vérifié également dans le cas de la phosphorescence à la lumière du jour, du sulfure de zinc, par A.-A. Guntz. C'est ainsi qu'il mentionne une légère diminution du pouvoir fluorescent pour les gros cristaux.

En résumé, la luminescence, fluorescence ou phosphorescence est liée à la structure cristalline.

Il y a également lieu de tenir compte pour l'obtention du meilleur rendement lumineux d'un écran de l'absorption de la lumière émise à travers les différentes couches de cristaux qui en se superposant constituent la plage fluorescente. La lumière émise par un élément de volume doit, pour atteindre la surface, traverser l'ensemble des couches superposées. Or, il y a lieu de tenir compte des réflexions internes. Le problème est donc d'autant plus compliqué que le milieu est plus hétérogène et que les cristaux sont de tailles plus variées.

L'expérience a montré que les plages fluorescentes constituées par les cristaux fins de sulfure de zinc sont plus lumineuses que celles utilisant les gros cristaux si on ne dépasse pas une charge limite caractéristique. Au delà, c'est l'inverse qui se produit et les gros cristaux permettent de préparer des plages fluorescentes qui malgré une forte charge sont plus lumineuses et ceci tient à ce qu'en raison d'une meilleure transparence des cristaux, la lumière des couches profondes parvient à la surface.

C'est pour la commodité de l'exposé qui précède que nous avons employé l'expression taille des cristaux. Sans doute le volume d'un cristal est une des caractéristiques d'un état cristallin plus ou moins parfait, d'un état de rigidité interne plus ou moins grande de la matière, et la fluorescence en dépend. Mais il serait plus exact de dire que le phénomène de fluorescence dépend du développement de certaines dimensions caractéristiques des cristaux.



C'est ainsi, par exemple, que pour le tungstate de cadmium cristallisé dans le système quadratique, c'est la section du cristal perpendiculaire à l'axe senaire qui paraît régler la fluorescence ou plus simplement la longueur des axes de première espèce constitués par les arêtes horizontales du prisme droit (a). Les cristaux qui apparaissent comme de fines aiguilles sont d'un médiocre intérêt quelle que soit leur longueur.

Chaque corps fluorescent a ses exigences cristallogra-

phiques particulières pour réaliser l'optimum d'intensité lumineuse sous l'action du rayonnement X. Il est donc indispensable de se préoccuper, lors d'une préparation, de tout ce qui peut influer sur cette forme idéale. Et c'est ainsi qu'on en arrive à constater que même l'état sous lequel les matières premières interviennent lors d'une réaction n'est pas indifférent à l'état du produit fini.

Les facteurs auxquels on attache habituellement une importance capitale dans l'obtention des produits fluorescents tels que : composition des fondants, température, durée de cuisson, etc. ne sont pas les seuls à prendre en considération. Au moment même où un composé se forme, la structure cristalline qui s'ébauche à sa naissance n'est pas sans dépendre de l'état sous lequel les matières premières ont réagi. Les résultats ne seront pas identiquement les mêmes si les réactifs ont été utilisés à l'état de solution où à l'état cristallisé.

La concentration des solutions dans le premier cas, la structure des cristaux dans le second ne sont nullement indifférentes à la qualité du produit final.

Cas du platinocyanure de baryum

La fluorescence verte de ce produit sous l'action du rayonnement X est particulièrement vive avec les cristaux fins d'une bonne préparation. Les gros cristaux ont une fluorescence moins vive et d'un vert plus jaune. Cette circonstance est assez heureuse car la possibilité de réaliser une plage fluorescente avec des cristaux fins est dans le cas particulier du platinocyanure de baryum

un facteur d'économie très important, en raison du prix très élevé de ce produit à l'heure actuelle. D'autre part, toute action mécanique, telle que le frottement, a pour conséquence d'altérer les belles qualités de fluorescence du platinocyanure de baryum. On ne saurait donc pratiquement procéder à l'élimination des cristaux fins sans nuire très sensiblement aux qualités optiques de gros cristaux. Les cristaux les plus fins sont ceux qui présentent la luminosité la plus vive, mais on ne peut réaliser l'extrême finesse, sans altérer les propriétés de fluorescence, que sous réserve de précautions minutieuses. Cette excessive sensibilité du platinocyanure de baryum au frottement se retrouve également dans le cas d'une élévation de température, d'une exposition prolongée à un rayonnement trop intense ou trop pénétrant. Le platinocyanure jaunit dans ces conditions et sa fluorescence est amoindrie. C'est la contrepartie regrettable des précieuses qualités du platinocyanure de baryum intact. Ajoutons que la fluorescence de ce composé se produit dans une région du spectre ou l'œil est sensible aux moindres variations de l'image radioscopique.

Cas du tungstate de cadmium

Les cristaux de ce composé présentent une fluorescence de couleur verte, fortement jaunâtre quand ils sont fins. Au fur et à mesure que leur taille grossit la couleur de fluorescence est moins jaune et passe au blanc bleuté pour les gros cristaux. L'intensité de luminescence maxima s'obtient avec les cristaux dont la section per-

pendiculaire à l'axe principal du prisme quadratique est la plus grande.

Si on cherche, pour une raison quelconque, à se rapprocher de la finesse de grain du platinocyanure de baryum on choisira les cristaux présentant un diamètre apparent (il serait plus exact de dire des axes de seconde espèce), rigoureusement compris entre $0^{mm}06$, $0^{mm}07$. — Si on ne craint pas l'effet de granité qui s'observe sur tous les écrans à base de gros cristaux on pourra réserver pour ce cas spécial des cristaux présentant un diamètre apparent compris entre $0^{mm}1$ et $0^{mm}2$. Entre ces deux cas extrêmes, il y a place pour un type d'écran moyen et dont les cristaux ont un diamètre apparent variant de $0^{mm}07$ à $0^{mm}1$. L'écart maximum des dimensions des axes de seconde espèce (diagonales de la section perpendiculaire à l'axe senaire) est donc compris entre $0^{mm}03$ et $0^{mm}04$.

Contrairement au platinocyanure de baryum, le tungstate de cadmium est très stable et ne craint ni la chaleur, ni un rayonnement X intense ou pénétrant. Seule la matière plastique qui fixe les cristaux sur le support papier ou carton peut, dans ces conditions, se modifier — et c'est d'ailleurs le cas habituel pour tout écran. Il s'ensuit, par suite d'un jaunissement des vernis, une absorption plus grande de la lumière émise et à la longue un affaiblissement de la luminosité. Mais cet inconvénient ne s'oppose pas, en pratique, à un usage long et satisfaisant des écrans au tungstate de cadmium.

Cas du tungstate de calcium.

Le tungstate de calcium est utilisé couramment pour la fabrication des écrans renforçateurs. Les cristaux les plus fins sont ceux qui conviennent le mieux en raison de la pureté de l'émission dont le spectre va de 4.800 à 3.750 UA avec maximum à 4.330 UA; d'autre part, en raison de la netteté des images radiographiques qui ne doivent présenter aucun effet de gravité, les cristaux utilisés actuellement pour la fabrication des écrans renforçateurs français ont un diamètre apparent de $0^{mm}04$ au maximum et ne présentent pratiquement aucune phosphorescence persistante. Nous disons pratiquement ce qui signifie qu'en radiographie médicale on ne l'observe pas, mais on peut toujours, avec un rayonnement X d'intensité déterminée et suffisamment prolongé, faire apparaître la phosphorescence persistante; en outre, on peut accélérer son apparition si, toutes autres conditions égales, on augmente le pouvoir pénétrant du rayonnement X.

Les gros cristaux de tungstate de calcium, quelles que soient les conditions de leur préparation, présentent généralement après cessation de l'irradiation X une phosphorescence persistante plus ou moins intense et d'une durée plus ou moins longue. Sa couleur est le plus souvent jaune et toujours difficile à préciser. Avec le tungstate de calcium présentant le phénomène de la phosphorescence persistante, le spectre d'émission s'élargit et c'est sans doute avec un tel produit que O. Perrine (18) a pu mettre en évidence une émission dans l'ultra-violet après une irradiation d'ailleurs prolongée.

La fluorescence d'un écran à gros cristaux de tungstate de calcium paraît plus blanche que celle d'un écran à grain fin, mais en raison de la phosphorescence persistante l'utilisation d'un tel écran pour un examen radioscopique est impossible.

Un écran préparé exclusivement avec les plus gros cristaux que l'on puisse obtenir au cours d'une reproduction synthétique de la scheelite, c'est-à-dire avec des cristaux de diamètre apparent supérieur à $0^{mm}15$, a cependant été préparé, à notre connaissance, dans le but de faciliter les recherches de MM. Lomon et Comandon sur la radiocinématographie du cœur. La phosphorescence persistante de cet écran avait pu être réduite à un minimum. Il semble qu'aux fortes excitations qui furent employées — 150 à 300 milliampères — sous une tension qui fut portée jusqu'à 100.000 volts, la cinématographie de l'image radioscopique formée sur l'écran au tungstate de calcium n'ait pas souffert de la phosphorescence persistante dont l'effet actinique sur la plaque photographique est d'ailleurs négligeable à côté de celui de la fluorescence.

Influence de la qualité des Rayons X sur la fluorescence de l'écran

Des conditions de préparation rigoureuses doivent être observées, tant au point de vue chimique qu'au point de vue physique, pour obtenir des produits présentant de belles fluorescences sous l'influence des rayons X. Une sélection doit être faite parmi les cristaux pour n'utiliser que ceux qui s'adaptent le mieux au but à atteindre. Mais

la fluorescence dépend aussi de l'excitation. M. de Broglie (5) a étudié l'efficacité des écrans fluorescents au tungstate de calcium et au tungstate de cadmium en fonction de la longueur d'onde du rayonnement-X incident. Il a observé que cette efficacité augmente très vite avec la pénétration des rayons. L'effet de renforcement de l'écran au tungstate de calcium à peine perceptible pour la partie moyenne des rayons L du tungstène $l = 1{,}25$ UA, devient assez net vers 1 UA et croît ensuite très rapidement et sans discontinuité brusque jusqu'à la bande du tungstène $l = 0{,}179$ UA où se produit un accroissement subit et très considérable du pouvoir renforçateur. L'excitation lumineuse de l'écran est donc elle-même sous la dépendance de la bande d'absorption du métal lourd que l'écran contient (tungstène), dans le cas des écrans au tungstate de calcium, ou au tungstate de cadmium.

Du choix d'un écran radioscopique

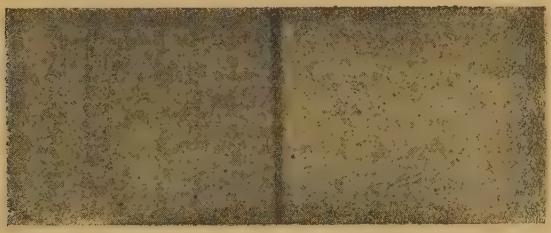
De cette rapide étude sur les corps fluorescents et les écrans radioscopiques, il résulte qu'à l'heure actuelle deux catégories d'écrans sont employées. Les plus anciens écrans sont ceux au platinocyanure de baryum. Ils sont très coûteux et très fragiles. C'est pourquoi les écrans au tungstate de cadmium sont maintenant les plus répandus. Parmi ceux-ci, les écrans dits à « *gros grains* » sont les plus lumineux. Sont-ils aussi les plus employés ? Pas encore ! Certains radiologistes ont fait cette objection que la grosseur même du grain nuisait à la vision des fins détails. Or, nous avons conclu, dans la seconde partie de ce travail, qu'il était inutile de réaliser un récepteur radioscopique de rayons X donnant des images à très fins détails, puisque l'œil humain est incapable de percevoir ces détails dans les conditions de luminosité de l'examen radioscopique.

Pourquoi, dans ces conditions, ne pas adopter les écrans au tungstate de cadmium à *gros grains* ? Ceux-ci donnent de très belles images aussi fouillées que celles des écrans à grains fins et incontestablement plus lumineuses.

Nous entendons par « gros grains » les cristaux de tungstate de cadmium compris entre $0^{mm}07$ et $0^{mm}1$. Nous avons eu l'occasion d'essayer un écran unique encore au monde et réalisé par Marcotte avec des grains de $0^{mm}1$ à $0^{mm}2$. Ce nouvel écran à « très gros grains » donne des images encore plus lumineuses que celles de écrans à « gros grains ».

Quant à la finesse des détails, elle est la même.

Nous croyons donc qu'à l'heure actuelle il est intéressant d'adopter pour le radiodiagnostic des écrans au tungstate de cadmium à grains aussi gros que possible. D'un rendement supérieur à celui des écrans au tungstate de cadmium à grains fins et d'un prix beaucoup moins élevé que celui des écrans au platinocyanure de baryum, ces écrans au tungstate de cadmium à « gros grains » nous donnent des images radioscopiques aussi fouillées. De plus, à luminosité égale, ils nécessitent l'emploi de moins de rayons.



Positif d'une plaque impressionnée en utilisant comme écrans intensificateurs, deux fragments d'écrans radioscopique au tungstate de cadmium.

A gauche : tungstate de cadmium à « gros grains ».

A droite : tungstate de cadmium à « grains fins ».

La luminosité de l'écran à gros grains est nettement supérieure à celle de l'écran à grains fins.

Ils réunissent donc tous les avantages au point de vue luminosité, prix et protection contre les rayons.

A titre de contrôle photographique, nous avons impressionné une plaque en nous servant comme d'écrans intensificateurs de deux écrans radioscopiques juxtaposés:

l'un était un écran au tungstate de cadmium à gros grains, l'autre un écran au tungstate de cadmium à grains fins. La plaque a été nettement plus impressionnée par l'écran à gros grains, comme le montre le tirage positif ci-contre :

Conclusions

Depuis la découverte des rayons X, les écrans radioscopiques ont à peine évolué.

Il faudrait qu'une découverte de principe substitue aux écrans fluorescents un récepteur absolument différent. Le récepteur radioscopique idéal; celui de l'avenir, sera constitué par une surface sensible aux rayons X, qui, sous l'influence de l'irradiation, déclanchera la mise en œuvre d'une énergie extérieure. Cette énergie extérieure, réglée par le flux des rayons X, alimentera un dispositif lumineux capable d'atteindre les intensités nécessaires à la très bonne vision.

En attendant la découverte du récepteur idéal, les petits perfectionnements aux écrans radioscopiques ont une importance qui n'est pas négligeable.

Les deux substances en concurrence pour la fabrication des écrans radioscopiques sont le platinocyanure de baryum et le tungstate de cadmium. Le prix élevé du platinocyanure de baryum et la susceptibilité à la chaleur, à la vive lumière et aux rayons X des écrans au platinocyanure de baryum, cèdent le pas aux écrans au tungstate de cadmium.

C'est le tungstate de cadmium à gros cristaux qui a le meilleur rendement quand il s'agit de transformer les rayons X en lumière.

Dans les conditions habituelles de l'examen radioscopique, le volume des *gros grains* n'est pas à prendre en considération, car si les images sont, en fait, plus pauvres en détails, elles donnent néanmoins une impression rétinienne aussi fouillée que l'impression rétinienne fournie par les écrans à *grains fins*.

Cette affirmation découle rigoureusement des lois qui régissent l'acuité visuelle en faible lumière. Le contrôle expérimental confirme la réalité du fait affirmé.

Or, le plus grand rendement lumineux des écrans au tungstate de cadmium à gros grains améliore un peu les conditions de l'examen radioscopique :

1° En facilitant la lecture des images;

2° (Si l'on se contente des intensités lumineuses minima nécessaire au diagnostic) en diminuant la quantité de rayons X mise en œuvre au laboratoire, ce qui est le meilleur moyen de protection contre les dangers des rayons X, tant pour le malade que pour les médecins et que pour les aides.

Vu, le Doyen,
ROGER.

Vu, le Président,
STROHL.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
LAPIE.

Bibliographie

1. Aubert. — Cité dans A. Broca. — *Physique Médicale*, 1920, p. 430.
2. Bary. — *C. R. Acad. Sciences*, 1900, T. 130, p. 776.
3. Branca. — *Précis d'Histologie.*
4. Brochet et Petit. — *Annales de Chimie et de Physique*, 1904, T. VIII, p. 933.
5. M. de Broglie. — *C. R. Acad. Sciences*, 1920, T. 170, p. 1053.

5 *bis* Bruminghaus. — Thèse Doctorat Fac. Sciences, Paris.

6. Charpentier. — Cité dans *Traité de Physiologie*, de Morat et Doyon, T. V., p. 247.
7. Guntz. — *Thèse de Doctorat* (Fac. des Sciences de Paris, 1925).
8. Guntz. — *Sur le sulfure de Zn phosphorescent.* — C. R. Acad. Sciences, 1922, T. 174, p. 1356.
9. Hulske. — *Zeitschrift d. deutsch. Geolog. Geselsch*, 1898, T. 50, p. 131.
10. Jaubert de Baujen. — *Journal de Physique et le Radam*, 1923, T. IV, p. 257.
11. Keilhack. — *Zeitschrift J. Deutschen Géolog. Gesellscheft*, 1898, T. 50, p. 131.
12. Ledoux-Lebard et Dauvillier. — *La Physique des rayons X*, 1921, p. 236.
13. Leroy. — Cité dans *Traité de Physiologie*, Morat et Doyon, T. V., p. 247.
14. L.-A. Lévy. — *Journal of the Chemical Soc.*, 1908, T. 93, p. 1446-1463.

15. Marcotte. — *Brevet français*, n° 539.406. — *Brevet allemand*, n° 382.285. — *Brevet anglais*, n° 184.485. — *Brevet américain*, n° 1.546.492.

16. Morat et Doyon. — *Traité de Physiologie*, 1918, T. V, p. 223 et suivantes.

17. H.-S. Newcomer. — *The Journal of the American Chemical Soc.*, 1920, T. 42, p. 1997.

18. O. Perrine. .. *Physical Review*, 1923, T. 22, p. 48.

19. Rutherford et Mac Clung. — *Phys. Zeit*, 1900, T. 2, p. 53.

20. Scheede et Gantzchow. — *Zeitschuft für Physikalische Chimie*, 1923, T. 106, p. 137.

21. Urbain. — *Annales de Phys. et de Chimie*, 1905.

22. Urbain. — *Introd. à l'étude de la spectrochimie* (Hermann), Paris, 1911.

imp. Commerciale Perrette, Limoges.